

ORSAY

Série A. N°

N° D'ordre 7

699

T H E S E

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

PAR

Jean-Pierre MORAND

ETUDE DE L'OXYDATION PHOTOCHIMIQUE DU MERCURE
APPLICATION A LA SEPARATION DES ISOTOPES DU MERCURE

Soutenue le 19 octobre 1970 devant la Commission d'Examen

MM. MAGAT

Président

ROTH
JOUSSOT-DUBIEN
SALEM
NIEF

Examineurs

T H E S E

PRESENTEE

**A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITE DE PARIS**

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

PAR

Jean-Pierre MORAND

**ETUDE DE L'OXYDATION PHOTOCHEMIQUE DU MERCURE
APPLICATION A LA SEPARATION DES ISOTOPES DU MERCURE**

Soutenue le 19 octobre 1970 devant la Commission d'Examen

MM. MAGAT

Président

**ROTH
JOUSSOT-DUBIEN
SALEM
NIEF**

Examineurs



ETUDE DE L'EXPOSITION SPECTROSCOPIQUE EN RESEAU
APPLICATION A LA SEPARATION DES ISOTOPES DU MERCURE

Le présent travail a été effectué dans le laboratoire de Spectrométrie de Masse du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, sous la haute direction de Monsieur le Professeur MAGAT à qui nous devons une sincère gratitude pour l'intérêt qu'il a porté au développement de ces recherches.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'aide matérielle et technique du Commissariat à l'Energie Atomique. Nous exprimons notre profonde reconnaissance à Monsieur ROTH, Chef des Services des Isotopes Stables, pour les conseils, les critiques et les encouragements qu'il a su prodiguer tout au long de notre travail.

Nous remercions particulièrement Monsieur NIEF, Chef du Service de Spectrométrie de Masse qui a témoigné à notre égard une constante attention.

Nous exprimons notre très profonde gratitude à Monsieur le Professeur SALEM et à Monsieur BOTTER, qui nous ont fait profiter largement de leurs connaissances.

Nous ne saurions oublier tous nos camarades de laboratoire, en particulier Monsieur HAGEMANN, Monsieur DUCHEYLLARD, Monsieur LOHEZ, dont l'aide et les conseils nous ont été précieux en maintes occasions.

Nous adressons également nos remerciements à Monsieur le Professeur JOUS-SOT-DUBIEN de la Faculté des Sciences de Bordeaux, qui a bien voulu accepter de faire partie de notre Jury.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551512_0014

ETUDE DE L'OXYDATION PHOTOCHIMIQUE DU MERCURE APPLICATION A LA SEPARATION DES ISOTOPES DU MERCURE

INTRODUCTION.

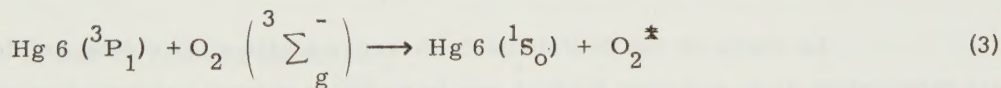
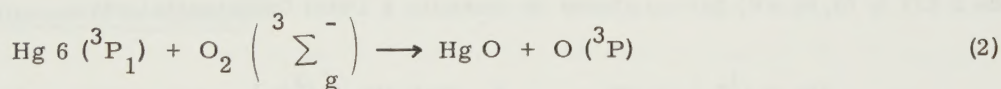
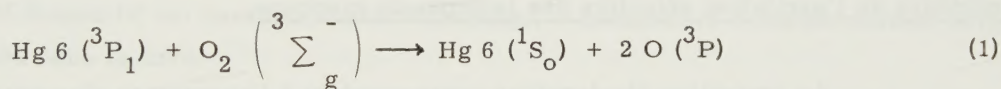
L'action de la lumière sur les systèmes chimiques ou sur les organismes vivants est un phénomène connu depuis très longtemps. Son étude constitue le domaine de la photochimie et l'application la plus répandue est certainement la photographie. Actuellement, la photochimie connaît un regain d'intérêt dans le domaine de la biochimie (photosynthèse) et dans le domaine nucléaire (séparation isotopique). Dans les deux cas la connaissance des mécanismes réactionnels est nécessaire. Le présent travail a pour but d'étudier les mécanismes de photo-oxydation isotopique du mercure et les applications à la séparation isotopique.

PREMIERE PARTIE

ETUDE DE L'OXYDATION PHOTOCIMIQUE DU MERCURE PAR L'OXYGENE MOLECULAIRE SOUS L'INFLUENCE DE LA RADIATION 2 537 Å

I. INTRODUCTION.

Le mercure à l'état 6 (3P_1) obtenu par absorption de la radiation de 2 537 Å est facilement désexcité par l'oxygène moléculaire. Dès 1926 DICKENSON et SHERRIL [1] puis en 1953 VOLMAN [2] ont trouvé comme produit résultant de cette désactivation de l'ozone et de l'oxyde de mercure. Ces auteurs rapportent que sous la pression atmosphérique environ 60 molécules d'ozone peuvent être formées à partir d'un même atome de mercure avant sa sortie de la zone de réaction ou son oxydation. En 1959 CALLEAR [3] montre que sous des pressions d'oxygène d'environ 200 torr le rendement quantique de la formation de l'ozone est de 0,14. VOLMAN [4] envisage 3 réactions de désactivation du mercure par l'oxygène moléculaire :

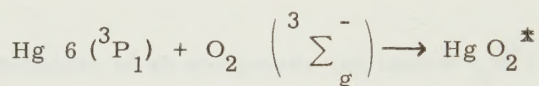


Il indique que la réaction (1) étant endothermique de 5,5 Kcal/mole est peu probable. La réaction (2) ne rend pas compte des résultats expérimentaux puisqu'à partir d'un même atome de mercure il est possible de former plusieurs molécules d'ozone. VOLMAN en déduit que la désactivation du mercure ne peut conduire qu'à la formation d'une molécule d'oxygène excitée et que l'oxyde de mercure provient uniquement de l'action de l'ozone sur le mercure à l'état fondamental. A partir des courbes de potentiel de l'oxygène, FALLON [5] a montré qu'au cours du transfert d'énergie la molécule d'oxygène devrait, initialement, se trouver portée à l'état

$\left(\sum_u^1 \right)$ puis par transition non radiative à l'état ($^1\Delta_g$). Ce dernier état explique la diminution de la vitesse de formation de l'ozone lorsqu'on ajoute des gaz étrangers [4].

En 1935 ZUBER [6] excite sélectivement les isotopes 200 et 202 contenus dans le mercure naturel. Il a observé l'absence totale d'enrichissement isotopique dans l'oxyde de mercure récupéré quand l'agent oxydant était l'oxygène pur et un léger enrichissement avec l'air. PERTEL et GUNNING [7] recommencent l'expérience de ZUBER avec un dispositif expérimental différent ; ces auteurs n'ont également pas constaté d'enrichissement isotopique sur l'oxyde de mercure récupéré et en déduisent que l'oxyde de mercure ne se forme pas directement par action du mercure excité sur une molécule d'oxygène ; ce résultat confirme donc celui obtenu par VOLMAN.

DESNOYER, NIEF, ROTH [8] d'une part, et GUNNING [9] d'autre part remarquent que l'adjonction de butadiène au mélange $\text{Hg} + \text{O}_2$ permet de recueillir un produit fortement enrichi en un isotope dans le cas d'une excitation sélective. DESNOYER, NIEF, ROTH interprètent leurs résultats par l'existence possible d'un complexe excité Hg O_2^*



l'étude expérimentale que nous avons entreprise a pour but de préciser le mécanisme de l'oxydation sélective et en particulier l'existence du complexe Hg O_2^* .

II. TECHNIQUE EXPERIMENTALE.

a) Technique de l'excitation sélective des isotopes du mercure.

La transition électronique correspondant à l'absorption d'un photon de longueur d'onde $2\ 537\ \overset{\circ}{\text{A}}$ (4,86 eV) par un atome de mercure à l'état fondamental est :



La durée de vie de l'atome de mercure excité ainsi obtenu est de $1,1 \times 10^{-7}$ s. La raie d'absorption de la radiation $2\ 537\ \overset{\circ}{\text{A}}$ par le mercure naturel présente une structure hyperfine (Figure 1). Elle est composée de 10 raies élémentaires correspondant aux isotopes stables du mercure. Aux isotopes impairs ^{199}Hg et ^{201}Hg pour lesquels la résultante de spin nucléaire n'est pas nulle, correspondent plusieurs raies d'absorption. En spectroscopie, une raie n'étant jamais rigoureusement monochromatique, il en résulte que pour exciter un seul isotope du mercure naturel il faut que les deux conditions suivantes soient remplies :

1) La raie d'émission $2\ 537\ \overset{\circ}{\text{A}}$ utilisée doit être suffisamment étroite pour que sa distribution en fréquence ne s'étende pas dans un domaine où l'absorption par les autres isotopes est possible ;

2) Le contour de la raie d'absorption de l'isotope à exciter doit être suffisamment séparé des contours des raies d'absorption voisines.

En pratique nous utiliserons la radiation $2\ 537\ \overset{\circ}{\text{\AA}}$ provenant d'une source sans électrode renfermant uniquement l'isotope 202 du mercure. La source doit être refroidie pour limiter l'élargissement de la raie d'émission $2\ 537\ \overset{\circ}{\text{\AA}}$ par les phénomènes Doppler et d'auto-absorption. A l'absorption la pression des réactifs devra rester faible pour limiter l'élargissement des raies par effet Lorentz. Expérimentalement nous montrerons que la pression ne devra pas dépasser 100 Torr (cf. III, b, d).

b) Appareillage (Figure 2).

L'appareil utilisé est de symétrie cylindrique. Dans l'axe de symétrie est placée une lampe sans électrode renfermant un mélange argon - ^{202}Hg de pureté isotopique supérieure à 96 %. La lampe est excitée par un générateur micro-onde et refroidie par un jet d'air à débit et température contrôlés ; elle est faite en vycor qui absorbe la raie $1\ 839\ \overset{\circ}{\text{\AA}}$ du mercure. La solution sulfate de nickel-sulfate de cobalt placée autour de la lampe a pour but de supprimer la majeure partie de la lumière visible et une fraction du proche ultraviolet. La lumière émergente est alors principalement composée de la radiation $2\ 537\ \overset{\circ}{\text{\AA}}$. La cuve de quartz servant à étudier le mélange gazeux est annulaire ; elle est munie sur la paroi latérale d'une ouverture permettant le passage direct de la lumière. L'appareil comporte en outre deux cellules photo-électriques et deux filtres interférentiels ayant leur maximum de transmission aux environs de $2\ 537\ \overset{\circ}{\text{\AA}}$. L'une des deux cellules photo-électriques est placée de telle sorte qu'elle reçoive directement la lumière $2\ 537\ \overset{\circ}{\text{\AA}}$ émise par la lampe (cellule I), la deuxième est placée derrière la cuve (cellule II). Un tel dispositif est destiné, après étalonnage, à déterminer à chaque instant le flux de photons absorbés dans la cuve.

c) Etalonnage du dispositif de mesure.

L'appareil que nous utilisons permet, après étalonnage, de connaître à chaque instant :

- le flux de photons absorbés ;
- la pression de mercure ^{202}Hg contenu dans la cuve.

a) Détermination du flux de photons absorbés.

Le flux de photons absorbés dans la cuve (N_a) est la différence entre le flux de photons incidents (N_i) et le flux de photons transmis (N_t)

$$N_a = N_i - N_t = N_i (1 - T)$$

où $T = \frac{N_t}{N_i}$ = fraction de la lumière transmise.

Le flux de photons incidents est proportionnel au courant de la cellule photo-électrique I ; le flux de photons transmis, à celui de la cellule photo-électrique II. En l'absence d'espèces absorbantes dans la cuve de quartz ($N_a = 0$), les courants de cellules I et II correspondent à un même flux de photons. Le rapport des deux courants obtenus dans ces conditions permet d'étalonner les courants de la cellule II en fonction de la cellule I ; cette dernière est étalonnée en nombre de photons par actinométrie chimique au moyen d'une solution 0,0006 M de ferri-oxalate de potassium [10]. Une telle solution absorbe totalement les radiations de longueur d'onde λ inférieures à 3 000 Å et laisse passer les radiations dont $\lambda > 4\,200$ Å. Dans de telles conditions, la radiation 2 537 Å qui constitue la principale partie de la lumière tombant sur la cuve est responsable de la transformation chimique de l'actinomètre. La courbe d'étalonnage (Figure 3) a été obtenue en soumettant la solution actinométrique placée dans la cuve de quartz au flux lumineux donné par la source et en enregistrant le courant de la cellule photo-électrique I. La quantité d'ions ferreux formés, déterminée par spectrophotométrie, est convertie en nombre de photons incidents en prenant pour rendement quantique 1,25 [10]. La figure 3 montre qu'il y a proportionnalité entre la quantité d'électricité débitée par la cellule I et le nombre de photons incidents ; elle définit le coefficient de sensibilité du système de mesure : $p = (1,2 \pm 0,1) \times 10^{19}$ photons reçus par la cuve par μ coulomb débités par la cellule I.

3) Détermination de la concentration en atomes ^{202}Hg .

Comme nous le montrerons par la suite (III, b, α) pour des pressions inférieures à 100 torr, l'absorption de la radiation 2 537 Å est isotopiquement sélective. La fraction de la lumière transmise T est alors fonction de la concentration en atomes ^{202}Hg contenus dans la cuve. Pour déterminer expérimentalement la courbe $T = f [^{202}\text{Hg}]$ nous avons opéré de la manière suivante :

Le vide étant établi dans la cuve de quartz et après étuvage, nous introduisons du mercure gazeux provenant d'un globule de mercure liquide maintenu à une température connue inférieure à la température ambiante. La surface libre du mercure étant expérimentalement grande, les forces de tension superficielle sont nulles. Dans ces conditions, la pression du mercure dans la cuve de quartz est égale à la tension de vapeur saturante à la température du globule. Nous introduisons ensuite de l'azote sous des pressions variant de 10 torr à 100 torr. L'azote a pour but d'éliminer le phénomène de réémission spontanée du photon 2 537 Å par désactivation des atomes de mercure. A partir de ces mélanges connus nous avons préparé des mélanges à plus faible pression de mercure en détendant le gaz de la cuve de quartz dans un ballon. Connaissant le volume de la cuve et du ballon, nous pouvons déterminer la nouvelle pression de mercure en fonction de l'ancienne. Un tel procédé nous a permis d'obtenir plus facilement de faibles pressions connues de mercure.

Expérimentalement, nous avons obtenu la courbe rapportée sur la figure 4. Cette courbe nous a permis de connaître à chaque instant la concentration en isotope ^{202}Hg contenu dans la cuve en fonction de la fraction (T) de lumière 2 537 Å transmise.

d) Méthodes expérimentales.

Nous avons été amené à effectuer deux types d'expériences.

α) Expériences "dynamiques".

Elles consistent à faire passer les mélanges $\text{Hg} + \text{O}_2$ ou $\text{Hg} + \text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_6$ dans la cuve de quartz soumise au flux de photons de la lampe pendant un certain temps (généralement une heure). On sait [8] que le composé de mercure formé se retrouve sur les parois de la cuve ; il est dissous par le tampon acétique. La solution obtenue est alors électrolysée : le mercure est recueilli sur une cathode en cuivre d'où il est extrait par distillation sous vide. L'analyse isotopique s'effectue au spectromètre de masse.

β) Expériences "statiques".

Dans nos conditions expérimentales l'oxygène et le butadiène n'absorbent pas la radiation $2\ 537\ \text{\AA}$. L'absorption de cette radiation est donc uniquement due au mercure et dépend de sa concentration. Dans cette série d'expériences la cuve est reliée d'une part à une ligne à vide classique et d'autre part à une ligne auxiliaire dans laquelle se préparent les différents mélanges (figure 5). Nous introduisons dans la cuve de quartz un mélange $\text{Hg} + \text{O}_2$ ou $\text{Hg} + \text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_6$ et nous suivons les variations de la fraction de lumière transmise (T) en fonction du temps. La détermination de T est possible grâce aux cellules photo-électriques I et II (figure 2).

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

a) Oxydation photochimique du mercure par l'oxygène seul.

Les expériences "dynamiques" faites sur le mélange $\text{Hg} + \text{O}_2$ ont conduit à la formation d'un dépôt jaune d'oxyde de mercure sur la paroi de la cuve. La composition isotopique s'est révélée identique à celle du mercure introduit dont le taux de transformation est voisin de l'unité.

La figure 6 indique le résultat dans le cas d'une expérience "statique" pendant laquelle le flux lumineux n'a pas été interrompu ; elle montre que le mercure ne commence à disparaître que quelques minutes après le début de l'irradiation. La figure 7 donne le résultat obtenu dans les mêmes conditions mais avec des interruptions de flux lumineux par intervalles réguliers. Le mercure continue à disparaître pendant les périodes d'obscurité. Un résultat analogue a été déjà mentionné par CALLEAR [3].

Ces résultats expérimentaux montrent que dans le cas du mélange $\text{Hg} + \text{O}_2$ l'oxydation du mercure ne peut s'interpréter que par formation d'espèces oxydantes qui réagissent sur le mercure pour donner un oxyde dont la teneur isotopique est celle du mercure introduit. L'accu-

mulation des espèces oxydantes pendant les périodes d'irradiation permet d'expliquer ensuite la disparition du mercure en l'absence du flux lumineux. Les expériences "statiques" indiquent qu'une accumulation des espèces oxydantes pendant 1 à 2 minutes est nécessaire pour voir le mercure disparaître ; ce temps est bien supérieur au temps de séjour moyen d'une molécule dans la cuve de quartz au cours des expériences "dynamiques" (1 à 5 s). Dans ce dernier cas, il ne peut y avoir accumulation d'espèces oxydantes en phase gazeuse dans la cuve de quartz ; l'oxydation ne peut donc s'effectuer que sur les parois.

b) Oxydation photochimique du mercure dans les mélanges $\text{Hg} + \text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_6$.

a) Etude qualitative.

Dans les expériences "dynamiques" effectuées sur le mélange $\text{Hg} + \text{O}_2$ contenant quelques parties pour mille de butadiène, la production de composés du mercure est pratiquement bloquée ($< 10 \mu\text{g/h}$). Les expériences "statiques" faites dans les mêmes conditions ont montré que le mercure ne commençait à disparaître que 20 minutes environ après le début de l'irradiation. Ces expériences montrent que le butadiène capte fortement les espèces intermédiaires oxydantes.

La figure 8 indique le résultat obtenu dans le cas d'expériences "statiques" à partir de mélanges $\text{Hg} + \text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_6$ le butadiène ne se trouvant plus à l'état de traces. Le mercure disparaît dès le début de l'irradiation. La figure 9 donne le résultat d'une expérience faite dans des conditions identiques mais où le flux lumineux a été interrompu par intervalles réguliers. La disparition du mercure s'arrête pendant les périodes d'obscurité.

Le tableau I donne la teneur isotopique du composé de mercure recueilli dans les expériences "dynamiques" ; nous avons constaté un très fort enrichissement en ^{202}Hg .

TABEAU I

Pressions Torr	Composition isotopique du composé récupéré %					
	^{198}Hg	^{199}Hg	^{200}Hg	^{201}Hg	^{202}Hg	^{204}Hg
3,5	1,4	2,8	4,6	2,5	87,3	1,4
29	3,5	6,1	9,3	5,2	73,1	2,8
40	3,6	6,2	9,8	5,3	72,2	3
765	6,7	9,8	27,5	9,2	42,1	4,8

Composition isotopique du mercure naturel.

^{198}Hg : 9,9 %	;	^{199}Hg : 16,9 %	;	^{200}Hg : 23,1 %
^{201}Hg : 13,2 %	;	^{202}Hg : 29,9 %	;	^{204}Hg : 6,9 %

Composition isotopique du mercure contenu dans la lampe.

^{198}Hg : 0,2 %	;	^{199}Hg : 0,3 %	;	^{200}Hg : 1,3 %
^{201}Hg : 0,8 %	;	^{202}Hg : 96,5 %	;	^{204}Hg : 0,8 %

Les expériences "dynamiques" montrent qu'en présence de traces de butadiène, la production d'oxyde de mercure est pratiquement bloquée ; avec des pressions plus élevées la production devient plus importante et le composé est enrichi en isotope ^{202}Hg . Les expériences statiques indiquent qu'en présence de trace de butadiène, le mercure disparaît lentement au début de l'irradiation avec des pressions plus importantes la disparition devient plus importante. Dans ce dernier cas la disparition du mercure ne peut donc être principalement provoquée que par réaction directe des atomes de mercure excité sur le mélange $\text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_6$. Il apparaît aussi que le butadiène est nécessaire à l'oxydation isotopique du mercure.

DESNOYER, NIEF et ROTH [8] en utilisant une lampe de pureté supérieure à 99,6 % en ^{202}Hg ont montré que le produit obtenu par irradiation est la somme d'oxyde de mercure "banal" et d'oxyde de mercure "isotopique". Une des origines possible de l'oxyde de mercure "banal" obtenu à partir des mélanges $\text{Hg} + \text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_6$ peut être l'action d'espèces oxydantes insuffisamment captées par le butadiène sur le mercure. Dans nos conditions expérimentales la masse de mercure oxydé représente moins de 1 % de la masse de mercure introduite, aussi l'oxyde ne peut qu'avoir une composition isotopique sensiblement égale à celle du mercure utilisé. L'oxyde de mercure "isotopique" a pour origine l'action du mercure excité sur le mélange $\text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_6$. L'excitation d'un isotope ^{198}Hg par exemple, peut être due, soit à l'absorption de photons provenant du mercure ^{198}Hg contenu dans la lampe, soit à l'absorption de photons émis par les autres isotopes de la lampe et ayant une fréquence telle qu'ils puissent être absorbés par ^{198}Hg . La fraction de mercure ^{198}Hg contenu dans la lampe est de 0,2 % ; nous pouvons donc négliger le premier mécanisme d'absorption pour cet isotope. La source lumineuse renfermant plus de 96 % d'isotope ^{202}Hg la structure hyperfine de la raie d'émission $2\ 537\ \text{\AA}$ sera principalement constituée de la raie correspondant à cet isotope. La figure 1 montre que ce sont les raies d'absorption des isotopes ^{198}Hg et ^{196}Hg qui sont les plus éloignées du centre de la raie ^{202}Hg . La probabilité d'exciter un isotope à partir de photons émis par l'isotope ^{202}Hg de la source est donc minimum pour les isotopes ^{198}Hg et ^{196}Hg . Nous ferons l'hypothèse que cette probabilité est nulle pour l'isotope ^{198}Hg . Dans ces conditions la totalité du mercure ^{198}Hg contenu dans les échantillons proviendrait de l'oxydation banale du mercure. A partir de cette hypothèse, nous pouvons calculer la teneur X_i de l'isotope de masse i dans l'oxyde de mercure "isotopique" en fonction de la teneur x_i^n dans le mercure naturel et de la teneur x_i dans le produit obtenu

$$N_i = \frac{x_i - \frac{x_{198}}{x_{198}^n} x_i^n}{1 - \frac{x_{198}}{x_{198}^n}}$$

TABLEAU II

Pressions en torr	Composition de l' "oxyde isotopique"					
	%					
	¹⁹⁸ Hg	¹⁹⁹ Hg	²⁰⁰ Hg	²⁰¹ Hg	²⁰² Hg	²⁰⁴ Hg
3,5	0	0,5	1,6	0,7	96,8	0,5
29	0	0,2	1,8	0,9	96,6	0,6
40	0	0,2	2,4	0,9	95,8	0,8
765*	2,3	0	33,6	3,7	58,9	1,6

* Pour les basses pressions le rapport $\frac{x_{199}}{x_{198}}$ est légèrement supérieur à celui correspondant au mercure naturel (1,76).

A plus haute pression, il devient plus petit et donne dans l'hypothèse $X_{198} = 0$ une valeur $X_{199} < 0$. Ceci n'a donc plus de sens.

Le résultat indiqué pour l'expérience à 765 torr a été obtenu avec l'hypothèse $X_{199} = 0$.

Le tableau II donne les résultats obtenus en utilisant les valeurs contenues dans le tableau I. La composition de l'oxyde "isotopique" a sensiblement la composition du mercure dans la lampe lorsque la pression totale n'excède pas 100 torr. Dans ce domaine de pression l'absorption est donc isotopiquement sélective. Il n'en est plus ainsi, comme le montre l'expérience faite à la pression atmosphérique, lorsque les pressions totales sont plus élevées. L'étude de l'influence de la pression sur les raies d'absorption [11] indique une déformation de la raie qui devient asymétrique. Son maximum est déplacé vers les grandes longueurs d'onde. Le spectre d'émission de la lampe étant sensiblement le même pour toutes les expériences, le maximum de la raie d'absorption correspondant à l'isotope ²⁰⁰Hg se trouve plus rapproché du centre de la raie d'émission ²⁰²Hg dans les expériences à fortes pressions que dans les expériences à basses pressions. La probabilité d'exciter un isotope ²⁰⁰Hg à partir de photons émis par le mercure ²⁰²Hg de la source, devient ainsi non négligeable. Le phénomène de Lorentz permet donc d'expliquer qualitativement l'enrichissement en isotope ²⁰⁰Hg du composé obtenu à partir d'un mélange à la

pression atmosphérique. Vers les fortes pressions, l'absorption n'est donc plus isotopiquement sélective. L'étude quantitative de ce phénomène nécessite la connaissance expérimentale de la structure de la raie d'émission $2\ 537\ \overset{\circ}{\text{Å}}$. Cette détermination n'a pas été possible avec le montage expérimental utilisé.

β) Détermination du rendement quantique de disparition du mercure.

Dans le cas de mélange $\text{Hg} + \text{O}_2 + \text{butadiène}$, la disparition du mercure étant directement liée à l'absorption des photons, il est possible de déterminer le rendement quantique de disparition du mercure à partir des courbes $T = f(t)$. Aux instants t_1 et t_2 , les fractions de lumière transmise sont T_1 et T_2 (figure 8) et les concentrations en atome ^{202}Hg correspondantes, sont N_1 et N_2 . Entre les instants t_1 et t_2 la quantité N_d d'atomes ^{202}Hg disparus est donnée par :

$$N_d = (N_1 - N_2) \times V$$

V = volume de la cuve de quartz.

et la quantité de photons absorbés

$$N_a = \int_{t_1}^{t_2} p I (1 - T) dt$$

I = courant de la cellule photo-électrique

p = coefficient de sensibilité défini au paragraphe II.

Expérimentalement nous maintenons I constant dans le domaine t_1, t_2 . Par conséquent, le rendement quantique Ψ de disparition de mercure sera donné par :

$$\Psi = \frac{N_d}{N_a} = (N_1 - N_2) \times V \times \frac{1}{p I \int_{t_1}^{t_2} (1 - T) dt}$$

il suffira de calculer la valeur de l'intégrale graphiquement en déterminant une aire hachurée (figure 8) pour connaître le rendement quantique Ψ .

γ) Résultats.

Dans nos expériences, la pression initiale du mercure est sensiblement la même d'une expérience à l'autre (10^{-3} torr). Nous avons fait varier la fraction molaire de l'oxygène et du butadiène ainsi que la pression totale des mélanges.

Les résultats sont rapportés dans les tableaux III, IV, V, VI, VII, et comparés aux valeurs calculées (cf. paragraphe suivant).

TABLEAU III

Pression 25 torr.

* x	0,015	0,040	0,10	0,13	0,29	0,52	0,60	0,66	0,815
φ expérimental $\times 10^3$	2,15	4,90	5,80	6,15	5,30	3,7	3,25	2	1,2
φ calculé $\times 10^3$	2,3	4,45	6,40	6,65	6,10	4,1	3,35	2,8	1,45

TABLEAU IV

Pression 35 torr.

* x	0,013	0,035	0,095	0,225	0,31	0,5	0,620	0,675	0,81
φ expérimental $\times 10^3$	2,75	5,95	7	6,2	6,25	4,3	3,5	3	1,8
φ calculé $\times 10^3$	2,70	5,05	7,1	7	6,30	4,4	3,25	2,75	1,55

TABLEAU V

Pression 50 torr

* x	0,012	0,025	0,04	0,14	0,23	0,39	0,51	0,60	0,78
φ expérimental $\times 10^3$	3,3	5,2	7	7,9	7,4	5,5	4,65	3,55	2,15
φ calculé $\times 10^3$	3,3	5,2	6,4	7,9	7,3	5,7	4,4	3,50	1,85

TABLEAU VI

Pression 75 torr.

* x	0,013	0,025	0,035	0,095	0,16	0,32	0,60	0,70	0,79
φ expérimental $\times 10^3$	4,5	7	8	8,7	8,2	6,8	3,8	2,6	1,4
φ calculé $\times 10^3$	4,55	6,35	7,2	8,55	8,3	6,60	3,6	2,6	1,8

TABLEAU VII

Pression 100 torr.

* x	0,010	0,015	0,025	0,035	0,13	0,31	0,44	0,60	0,82
ψ expérimental $\times 10^3$	3,3	5,1	7,2	8,5	8,9	7,1	5,5	3,9	1,7
ψ calculé $\times 10^3$	4,65	5,8	7,15	7,9	8,80	6,8	5,3	3,6	1,5

* x = fraction molaire du butadiène.

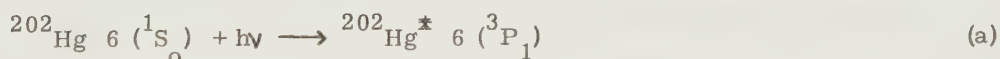
IV. INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les résultats précédents nous ont montré que c'est l'action du mercure excité sur le mélange oxygène butadiène qui est responsable de la disparition du mercure ^{202}Hg avec formation d'un composé enrichi en cet isotope. Ce résultat peut s'expliquer soit par la formation d'un complexe à durée de vie limitée, soit par le choc triple entre l'oxygène, le butadiène et le mercure excité.

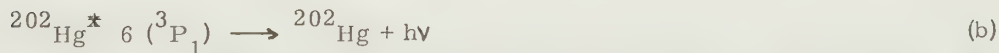
1° Cas du complexe excité.

Nous appellerons A le composé formant avec le mercure excité le complexe HgC^* et B l'autre composé. Nous devons alors envisager les réactions suivantes :

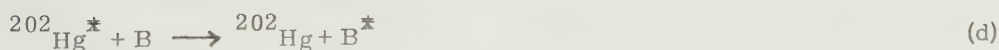
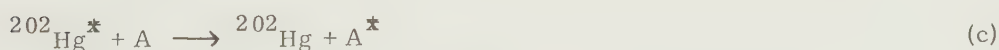
α) Absorption du photon.



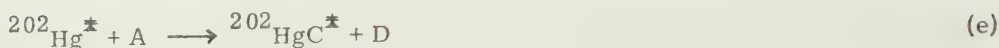
β) Réémission spontanée du photon.



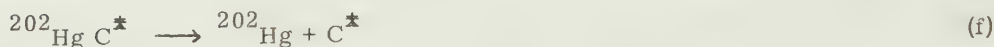
γ) Désactivation du mercure avec transfert de l'énergie sur A et B.



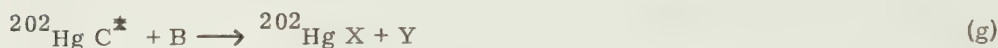
δ) Désactivation du mercure avec formation d'un complexe excité.



ε) Décomposition spontanée du complexe.

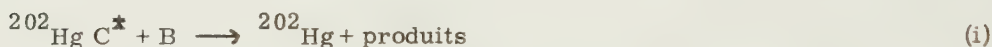
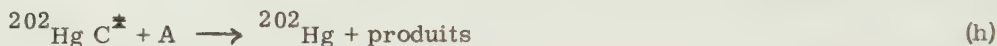


ζ) Réaction du complexe sur le composé B pour donner une espèce stable.



La réaction avec le composé A est peu probable car, expérimentalement, nous n'avons observé aucun enrichissement isotopique avec le composé A pur.

η) Décomposition du complexe excité par collision avec A ou B.



Le calcul montre que pendant sa durée de vie moyenne ($1,1 \times 10^{-7}$) l'atome de mercure excité doit subir une collision désactivante dès que la pression d'oxygène ou du butadiène dépasse quelques torrs (cf. Annexe I). Dans nos conditions expérimentales le phénomène de réémission spontanée du photon (réaction b) apparaît donc négligeable devant la désactivation du mercure par collisions. Nous ferons l'hypothèse que les réactions de décomposition du complexe par collisions sont négligeables devant la réaction de décomposition spontanée. Appelons k_c , k_d , k_e , k_g les constantes de vitesses des réactions c, d, e, g. Ces constantes sont liées aux sections efficaces de réactions par la relation [12] :

$$k = \mathcal{N} \sigma \left[8 \pi R T \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

M_1 et M_2 sont les masses molaires des espèces réagissantes et $\mathcal{N}$ le nombre d'Avogadro. La constante de vitesse k_f est liée à la durée de vie moyenne τ du complexe par la relation :

$$k_f = \frac{1}{\tau}$$

En régime permanent, la quantité d'atomes $^{202}\text{Hg}^{\star}$ formés, représentée par le nombre de photons dN_a absorbés pendant le temps dt est égale à la quantité de mercure désactivé pendant ce même temps, soit :

$$\frac{dN_a}{dt} = (k_c + k_e) [Hg^*] [A] + k_d [Hg^*] [B] \quad (1)$$

La quantité de complexe formé pendant ce temps dt est égale à la quantité de complexe disparu :

$$k_e [Hg^*] [A] = k_f [Hg C^*] + k_g [Hg C^*] [B] \quad (2)$$

La quantité de mercure disparu pendant le temps dt est déterminée par la réaction (g)

$$\frac{d [Hg]}{dt} = - k_g [Hg C^*] [B] \quad (3)$$

Par définition le rendement quantique (ψ) de disparition du mercure est donné par :

$$\psi = - \frac{d [Hg]}{d N_a} \quad (4)$$

La pression partielle du mercure contenu dans nos mélanges étant très faible par rapport à celles de l'oxygène et du butadiène, le taux de transformation des composés A et B sera faible et nous pouvons considérer que les concentrations [A] et [B] sont constantes. En tenant compte de (1), (2), (3) et en faisant intervenir la fraction molaire x du composé B ainsi que la pression totale P du mélange, le rendement quantique s'exprime par :

$$\psi = \alpha \beta P \frac{x (1 - x)}{1 + (\delta - 1) x + \beta P x [1 + (\delta - 1) x]} \quad (5)$$

où

$$\alpha = \frac{\sigma_e}{\sigma_e + \sigma_c}$$

$$\beta = \mathcal{K}_T \sigma_g \left[\frac{8\pi}{RT} \left(\frac{1}{M_{HgC}} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\delta = \frac{\sigma_d}{\sigma_c + \sigma_e} \left[\frac{\frac{1}{M_{Hg}} + \frac{1}{M_B}}{\frac{1}{M_{Hg}} + \frac{1}{M_A}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

La tangente aux courbes $\psi = f(P, x)$ au voisinage de $x = 0$ et $x = 1$ est donnée par :

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_{x=0} = \alpha \beta P$$

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_{x=1} = \frac{\alpha \beta}{\delta} \frac{P}{1 + \beta P}$$

La pente de la tangente à la courbe au voisinage de $x=0$ varie linéairement avec la pression tandis qu'au voisinage de $x=1$ elle tend vers une valeur limite $\frac{\alpha}{\delta}$. Les résultats expérimentaux montrent qu'au voisinage $x=0$ (oxygène pur), le rendement quantique varie fortement avec la pression totale du mélange tandis qu'au voisinage de 1 (butadiène pur) la variation du rendement quantique apparaît faible lorsque la pression varie de 35 torr à 100 torr. L'oxygène serait donc responsable de la formation de l'espèce intermédiaire Hg C^* . L'expression de φ comporte 3 paramètres α , β , δ que nous avons déterminés à partir de l'ensemble des valeurs expérimentales. Nous avons trouvé :

$$\alpha = (1,20 \pm 0,25) \times 10^{-2}$$

$$\beta = (0,65 \pm 0,15) \text{ torr}^{-1}$$

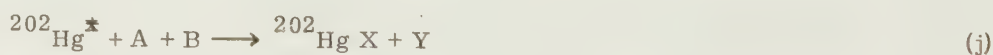
$$\delta = 1,5 \pm 0,2.$$

Les valeurs de φ calculé rapportées sur les tableaux III à VII, ainsi que les courbes de la figure 10 ont été déterminées à partir des valeurs α , β et δ indiquées ci-dessus. L'accord apparaît satisfaisant avec l'ensemble des points expérimentaux.

Dans l'hypothèse où le complexe excité se décomposerait uniquement par collisions (réactions h et i) le calcul montre que le rendement quantique devrait être indépendant de la pression totale des gaz, ce qui est contraire à l'expérience (figure 10). Un tel phénomène apparaîtrait donc secondaire et la précision des résultats expérimentaux ne nous permet pas de l'évaluer. Pour ce faire, il faudrait opérer à des pressions plus élevées, pour lesquelles la méthode utilisée devient difficilement applicable, l'absorption n'étant plus isotopiquement sélective (cf. première partie, III, b, α).

2° Cas du choc triple entre l'oxygène, le butadiène et le mercure excité.

Dans le cas d'une réaction trimoléculaire entre les atomes de mercure excités, l'oxygène et le butadiène, nous devons envisager les réactions (c), (d), (j).



Le calcul mené de façon analogue à celui du cas précédent conduit à une expression du rendement quantique de la forme :

$$\varphi' = \mu \frac{Px(1-x)}{1 + (\delta - 1)x + \mu Px(1-x)}$$

où

$$\mu = \frac{1}{RT} - \frac{k_i}{k_c}$$

$$\delta = \frac{\sigma_d}{\sigma_c} \left[\frac{\frac{1}{M_{Hg}} + \frac{1}{M_B}}{\frac{1}{M_{Hg}} + \frac{1}{M_A}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Pour une pression P donnée le rendement quantique passe par un maximum lorsque x varie de 0 à 1 pour :

$$x_M = \frac{1 - \sqrt{\delta}}{1 - \delta}$$

Les valeurs des sections efficaces de désactivation du mercure par l'oxygène et le butadiène sont respectivement $\sigma_{O_2} = 20 \text{ Å}^2$ [13] [14] ; $\sigma_{C_4 H_6} = 36 \text{ Å}^2$ [15].

Le calcul de δ donne

$$x_M = 0,45 \text{ (ou } 0,55)$$

L'expérience montre que la position du maximum est voisine de $x_M = 0,1$ (ou 0,9). Les résultats obtenus à partir de la méthode du choc triple ne correspondent donc pas à ceux obtenus expérimentalement.

De toutes les hypothèses envisagées, seule celle qui tient compte de la formation d'un complexe à durée de vie limitée à partir du mercure excité et l'oxygène est en accord avec les résultats expérimentaux. Les trois paramètres α, β, δ déterminés dans ce cas permettent de calculer respectivement les grandeurs :

$$\sigma_e = (0,25 \pm 0,10) \text{ Å}^2$$

$$\tau \sigma_g = 1,7 \times 10^{-6} \text{ s} \times \text{Å}^2$$

τ étant exprimé en seconde ; σ_g en Angstroem carré.

$$\frac{\sigma_d}{\sigma_c + \sigma_e} = \frac{\sigma_{C_4 H_6}}{\sigma_{O_2}} = 1,9$$

Cette dernière grandeur est en accord avec le rapport des sections efficaces de désactivation du mercure par l'oxygène [13] [14] et par le butadiène [15]

$$\left(\frac{\sigma_{C_4 H_6}}{\sigma_{O_2}} = 1,8 \right)$$

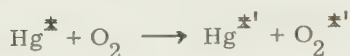
Remarquons que dans l'expression (5) $\varphi < \alpha$; ceci a pour conséquence de limiter le rendement quantique à $1,2 \times 10^{-2}$.

V. NATURE DU COMPLEXE INTERMEDIAIRE.

L'interprétation des résultats expérimentaux nous a montré que c'est au cours de la collision du mercure excité sur l'oxygène que se forme une espèce intermédiaire instable responsable de la disparition du mercure avec formation d'un composé enrichi en ^{202}Hg .

Trois cas seulement peuvent être envisagés :

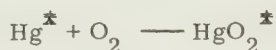
a) L'atome de mercure se retrouve dans un état excité différent :



b) L'espèce intermédiaire est une molécule d'oxyde de mercure excité :



c) Le complexe intermédiaire résulte de l'association de l'atome de mercure excité avec la molécule d'oxygène :



Dans le premier cas l'atome de mercure excité doit se retrouver dans un niveau énergétique inférieur au niveau $6 ({}^3\text{P}_1)$. Il n'existe qu'un seul niveau répondant à cette condition : c'est l'état métastable $6 ({}^3\text{P}_0)$. CALLEAR [16] a montré que l'oxygène moléculaire ne désactive pas l'atome de mercure $\text{Hg } 6 ({}^3\text{P}_1)$ en atome $6 ({}^3\text{P}_0)$. L'azote désactivant le mercure $6 ({}^3\text{P}_1)$ pour donner l'état $6 ({}^3\text{P}_0)$ nous avons ajouté au mélange $\text{Hg} + \text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_6$ de grandes quantités d'azote afin de favoriser la formation de $\text{Hg } 6 ({}^3\text{P}_0)$. Dans ces conditions, les rendements quantiques de disparition du mercure se sont révélés plus faibles que dans le cas de mélange $\text{Hg} + \text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_6$ et non plus élevés. Le premier mode de désactivation apparaît donc peu probable.

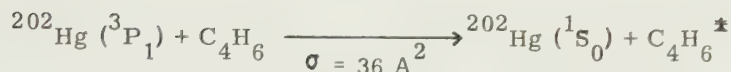
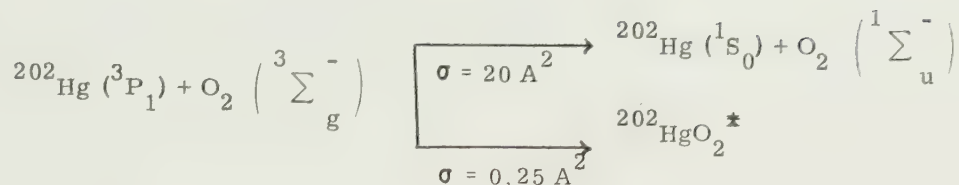
Dans le cas b) le résultat global consiste en une dissociation de la molécule d'oxygène. Cette opération nécessite l'apport d'une énergie de 5,09 eV supérieure à celle que peut fournir un atome $\text{Hg } 6 ({}^3\text{P}_1)$ (4,86 eV). La différence (0,23 eV) est supérieure à l'énergie thermique des molécules à la température ambiante ce qui rend peu probable la formation d'oxyde de mercure excité.

Des trois mécanismes envisagés, la formation d'un complexe excité du type $\text{HgO}_2^{\star}$ est donc le seul possible. Le mécanisme le plus probable de l'oxydation isotopique du mercure par le mélange $\text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_6$ serait alors donné par le schéma réactionnel suivant :

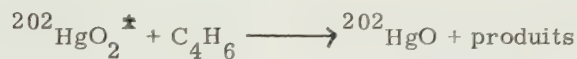
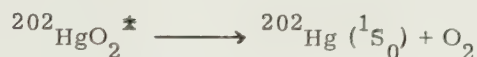
- Excitation sélective du mercure



- Disparition du mercure excité

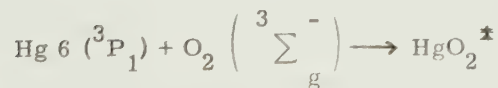
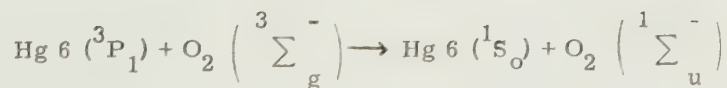


- Réactions du complexe excité



VI. CONCLUSIONS.

Les résultats obtenus ne peuvent s'interpréter correctement qu'en considérant deux modes de désactivation du mercure excité $\text{Hg } ({}^3\text{P}_1)$ par l'oxygène. Le premier mode, le plus important, se ramène à un transfert d'énergie de l'atome excité à la molécule d'oxygène ; le deuxième mode conduit à la formation d'un composé de mercure enrichi en un des isotopes dans le cas de mélanges $\text{Hg} + \text{O}_2 + \text{butadiène}$ soumis à la radiation $2\,537 \text{ Å}$ d'une lampe à mercure mono-isotopique



La section efficace de cette dernière réaction a été évaluée à $0,25 \text{ Å}^2$. Nous avons montré également le double rôle que joue le butadiène dans l'oxydation photochimique du mercure. Le butadiène permet à la fois de capter les espèces intermédiaires oxydantes qui conduisent à un oxyde de mercure non enrichi, et de désactiver le complexe excité HgO_2^* en donnant de l'oxyde de mercure enrichi dans le cas d'une excitation sélective des isotopes de mercure.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE LA DECOMPOSITION PHOTOCHEMIQUE DE L'OXYDE DE MERCURE.

I. INTRODUCTION.

L'oxydation photochimique du mercure par l'oxygène moléculaire et le mélange oxygène butadiène au moyen de la radiation $2\ 537\ \overset{\circ}{\text{Å}}$ peut se produire, soit par l'action d'espèces intermédiaires oxydantes accrochées sur les parois de l'enceinte réactionnelle, soit par formation d'un complexe excité HgO_2^* évoluant vers un produit plus stable en présence du butadiène [17]. Ces résultats ont été obtenus à partir de déterminations du rendement quantique de disparition du mercure, aussi, il nous est apparu intéressant de les comparer avec les quantités d'oxyde de mercure effectivement produit.

II. DETERMINATION DE LA PRODUCTION D'OXYDE DE MERCURE.

a) Méthode expérimentale.

L'appareil utilisé ainsi que la méthode "dynamique" employée pour cette détermination ont été décrits précédemment [17] (cf. première partie II, d, α). Cette méthode consiste à faire circuler un mélange connu d'oxygène et de butadiène saturé en mercure dans une enceinte réactionnelle en quartz et à récupérer les composés de mercure déposés sur les parois par dissolution dans un tampon acétique. Les solutions ainsi obtenues renferment du mercure fortement enrichi en isotope 202 permettant ainsi la détermination de sa concentration par la méthode de dilution isotopique avec du mercure naturel.

b) Résultats.

Nous avons effectué ces expériences sur des mélanges $\text{Hg} + \text{O}_2 + \text{butadiène}$ à différentes pressions et compositions. La durée de l'irradiation est dans chaque cas de 1 heure environ. Les résultats obtenus sont rapportés sur le tableau VIII.

TABLEAU VIII.

N° expérience	P torr	$x_{C_4H_6}$	N_a^*	$x_{202} \%$	m μg
I	2	0,38	$2,0 \times 10^{20}$	84,5	33
II	3,5	0,40	$3,7 \times 10^{20}$	87,3	81
III	8,5	0,40	$2,3 \times 10^{20}$	79	131
IV	12	0,33	$3,65 \times 10^{20}$	85,1	236
V	16,5	0,09	$0,86 \times 10^{20}$	76,1	136
VI	29	0,31	$1,4 \times 10^{20}$	73,1	255
VII	40	0,29	$1,1 \times 10^{20}$	72,2	232
VIII	38	0,30	$1,78 \times 10^{20}$	77,6	233

* N_a = nombre de photons absorbés.

TABLEAU IX

N° expérience	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$m_{202} \mu g$	28	71	104	201	104	186	168	181
$\mathcal{M} \mu g$	140	352	316	604	145	284	240	381

c) Discussion

Les rendements quantiques de disparition du mercure ^{202}Hg ont été déterminés par la méthode "statique" [17] qui consiste à suivre en fonction du temps la variation de la concentration en isotope ^{202}Hg dans un mélange $\text{Hg} + \text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_6$ placé dans l'enceinte réactionnelle. Les résultats expérimentaux [17] obtenus ont montré que le rendement quantique était fonction de la pression totale du mélange (P) et de la fraction molaire du butadiène (x) suivant la relation :

$$\varphi = 7,8 \times 10^{-3} \quad P \frac{x(1-x)}{(1+0,5x)(1+0,65Px)}$$

P étant exprimé en torr.

A partir des valeurs de φ déterminées par la relation précédente et du nombre de photons absorbés (N_a) au cours de l'expérience dynamique, nous pouvons déterminer la masse $\mathcal{M}$ d'isotope ^{202}Hg qui aurait dû réagir

$$\mathcal{M} = \varphi \times N_a \times \frac{M}{N}$$

où M masse atomique du mercure

N le nombre d'Avogadro.

Le tableau IX donne les valeurs de $\mathcal{M}$ pour les différentes expériences rapportées au tableau VIII ainsi que les quantités m_{202} d'isotope 202 effectivement recueillies. Dans tous les cas la quantité d'isotope ^{202}Hg récupérée dans les expériences "dynamiques" est inférieure à celle prévue à partir du rendement quantique de disparition du mercure.

Trois causes principales peuvent être envisagées pour expliquer les différences observées :

α) L'oxyde de mercure formé au cours de l'irradiation se dépose à l'extérieur de l'enceinte réactionnelle ;

β) La dissolution de l'oxyde de mercure est incomplète dans le tampon acétique ;

γ) L'oxyde de mercure se décompose au fur et à mesure de sa formation.

L'expérience montre que le produit se dépose principalement dans l'enceinte réactionnelle [8]. Nous avons montré d'autre part que la majeure partie de l'oxyde était également dissous dans le tampon acétique. Pour cela, nous avons rincé l'enceinte réactionnelle à l'acide nitrique, après l'avoir été avec le tampon acétique. La solution nitrique ainsi obtenue ne renferme pas suffisamment de mercure pour être analysée au spectromètre de masse. Nous avons cherché à mettre en évidence le phénomène de photo-décomposition de l'oxyde de mercure déposé sur les parois.

III. DECOMPOSITION PHOTOCHIMIQUE DE L'OXYDE DE MERCURE.

a) Etude à partir des expériences "statiques".

Dans ces expériences nous avons remarqué que la transmission (T) n'atteignait jamais la valeur 1 au bout de temps très grands. Nous avons également remarqué qu'en rétablissant le vide dans la cuve de quartz, après une "expérience statique", T reprenait la valeur unité. L'espèce absorbante restant dans la cuve se trouve donc en phase gazeuse. Une cuve de quartz ayant servi aux expériences statiques, pompée, puis laissée à elle-même dans l'obscurité ne donne pratiquement pas d'espèces absorbant la radiation $2537 \text{ \AA}$. Ce résultat a été obtenu en mesurant les valeurs de T dans le temps, et en interrompant le faisceau lumineux après chaque mesure dont la durée est courte (10 secondes). Par contre, si le faisceau éclaire la cuve de quartz de façon continue, la fraction de lumière transmise diminue (figure 11). Ces expériences montrent que l'espèce absorbante n'apparaît que sous l'influence de la lumière. Nous montrerons par la suite qu'il s'agit du mercure. Pour évaluer l'importance de ce phénomène, nous nous sommes servis de la portion horizontale de la courbe $T = f(t)$ (figure 8). Dans ce domaine la vitesse de dispari-

tion du mercure est égale à la vitesse de décomposition de HgO . La quantité d'oxyde de mercure décomposé (m_d) pendant une seconde est donc donnée par la relation :

$$m_d = \psi (1 - T_\infty) \times p \times I \times \frac{M}{\mathcal{N}}$$

où

ψ : rendement quantique de disparition du mercure

T_∞ : fraction de lumière transmise au bout d'un temps t grand

M : masse atomique du mercure

$\mathcal{N}$: nombre d'Avogadro

p : coefficient de sensibilité de l'appareil de mesure (cf. 1ère partie II, c, α)

I : courant de cellule photo-électrique n° I.

Pour l'ensemble des expériences, nous avons trouvé :

$$2 \times 10^{-4} \mu\text{g/s} < m_d < 2,5 \times 10^{-3} \mu\text{g/s}.$$

Le rendement quantique de photodécomposition de l'oxyde de mercure est fonction de l'épaisseur d'oxyde déposé sur la paroi de quartz, de la quantité de photons absorbés ainsi que de leur énergie. Ces déterminations n'étant pas possibles avec l'appareillage utilisé, nous n'avons pas pu étudier plus en détail le mécanisme de photodécomposition de l'oxyde de mercure.

b) Etude par couplage de l'enceinte réactionnelle à un spectromètre de masse.

L'oxyde de mercure est déposé sur les parois de la cuve de quartz selon la méthode "dynamique". L'enceinte réactionnelle est ensuite soudée d'une part au spectromètre de masse (type R 20) par l'intermédiaire d'une queue de cochon et d'autre part à un groupe de pompage (figure 12). Le vide étant établi dans la cuve, celle-ci est isolée puis mise en communication avec le spectromètre de masse. Le spectre obtenu dans ces conditions apparaît être identique au spectre donné par les résidus du spectromètre. Par contre si nous soumettons la cuve à la lumière donnée par la source utilisée dans les expériences antérieures, nous voyons apparaître principalement les pics correspondant au mercure, au gaz carbonique et à l'eau. Les pics dus à l'oxygène n'augmentent que très légèrement, probablement à cause des fragments O_2^+ et O^+ donnés par le gaz carbonique. L'analyse isotopique du mercure s'est révélée être identique à celle du mercure naturel dans le cas de l'oxygène seul et enrichi en isotope 202 (48 %) dans le cas où le dépôt a été obtenu à partir du mélange $\text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_6$. On peut penser que l'oxygène provenant de la décomposition de l'oxyde de mercure sert à brûler les matières organiques toujours présentes dans la cuve. Ceci permettrait d'expliquer l'absence de ce gaz dans le spectre de masse.

IV. CONCLUSIONS.

En mettant en évidence le phénomène de décomposition photochimique de l'oxyde de mercure déposé sur les parois de l'enceinte réactionnelle, nous avons trouvé un processus qui a pour conséquence de limiter la production d'oxyde de mercure enrichi en isotope 202. Ce phénomène peut être d'autant plus important que la quantité d'oxyde de mercure à déposer est grande. Un tel processus peut limiter les possibilités de production d'oxyde de mercure enrichi par voie photochimique.

TROISIEME PARTIE

APPLICATION A LA SEPARATION PHOTOCHIMIQUE DES ISOTOPES DU MERCURE.

I. INTRODUCTION.

L'excitation sélective des isotopes du mercure au moyen de la radiation $2\ 537\ \text{\AA}$ provenant d'une lampe à mercure mono-isotopique ^{202}Hg conduit dans le cas d'un mélange Hg + oxygène + butadiène à un oxyde de mercure fortement enrichi en isotope 202 du mercure. Un tel processus permet donc d'effectuer une séparation isotopique par voie photochimique. L'expérience montre que :

1) L'oxyde de mercure se dépose entièrement dans l'enceinte réactionnelle et principalement sur la paroi la plus proche de la source lumineuse ;

2) L'oxyde de mercure est en partie redécomposé par la lumière émise par la source (cf. 2ème partie).

Il en résulte que pour la récupération de l'oxyde de mercure, il est nécessaire d'arrêter le fonctionnement de l'appareil. D'autre part la décomposition de l'oxyde de mercure au fur et à mesure de sa production a pour conséquence de limiter le rendement du procédé de séparation photochimique des isotopes du mercure. C'est pour ces deux raisons que le Brevet présenté par BILLINGS en 1955 [18] n'a pas été exploité. Pour remédier à ces deux inconvénients nous avons mis au point un appareil qui permet d'extraire l'oxyde de mercure au fur et à mesure de sa formation.

II. APPAREILLAGE.

a) Principe.

Un film de liquide est envoyé autour d'une lampe à mercure mono-isotopique dont l'enveloppe en vycor absorbe la raie $1\ 839\ \text{\AA}$. Le liquide qui s'écoule par gravité entraîne l'oxyde

de mercure qui vient s'y déposer et permet également le refroidissement de la source lumineuse.

b) Description [19] (figure 13).

Le liquide est introduit dans la partie supérieure de l'appareil (A) ; il s'écoule le long de la lampe, puis il est récupéré dans la partie inférieure (D). Le mélange gazeux (oxygène butadiène) saturé en mercure est introduit en (B) et évacué en (C). L'appareil comporte une pompe de circulation qui permet de ramener en (A) le liquide récupéré dans la partie (D) de l'appareil. Dans ces conditions, le temps de séjour de l'oxyde de mercure dans la zone de lumière devient très faible et sa photo-décomposition devient peu probable. La figure 14 indique le schéma complet de l'installation utilisée.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Nos expériences ont été effectuées sous la pression totale de 50 torr et pour un rapport des pressions partielles de butadiène et d'oxygène de :

$$\frac{P_{C_4H_6}}{P_{O_2}} = 0,18$$

La durée de nos expériences est comprise entre 4 h 30' et 7 heures. Nous avons également utilisé différents liquides (eau, éthylène glycol, solution d'éthylène glycol dans l'eau, solution HCl, solution NaOH 10^{-3} M).

L'analyse isotopique de l'oxyde de mercure recueilli, ainsi que celle du mercure non oxydé ont été effectuées au spectromètre de masse. La méthode de dilution isotopique avec du mercure naturel a été utilisée pour les déterminations quantitatives du mercure oxydé et du mercure non oxydé. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau X. Nous pouvons constater que dans tous les cas, le mercure oxydé a été enrichi en isotope 202 tandis que le mercure non oxydé a été au contraire, appauvri.

Les résultats expérimentaux permettent d'établir un bilan isotopique. Soit :

x_o^{202}	: la teneur en isotope ^{202}Hg contenu dans le mercure oxydé.
x_p^{202}	: la teneur en isotope ^{202}Hg contenu dans le mercure piégé.
x_n^{202}	: la teneur en isotope ^{202}Hg contenu dans le mercure naturel.
m_o	; la masse de mercure oxydé.
m_p	: la masse de mercure piégé.
m_t	: la masse totale du mercure introduit.
R	: la fraction du mercure oxydé.

TABLEAU X.

	Nature du fluide	Mercure oxydé		Mercure du piège	
		Teneur ^{202}Hg %	Masse de Hg oxydé $\mu\text{g}/\text{heure}$	Teneur ^{202}Hg %	Masse de Hg piégé $\mu\text{g}/\text{heure}$
I	eau	70,3	41	17,5	240
II	eau	63,6	30	18,2	297
III	éthylène glycol	60,9	149	24,8	833
IV	1 vol. éthylène glycol 4 vol. d'eau	67,0	74	20,6	916
V	eau	71,7	73	25,8	78
VI	$\text{HCl } 10^{-3} \text{ M}$	38,4	157	26,0	148
VII	$\text{NaOH } 10^{-3} \text{ M}$	66,3	86	24,8	43

Nous pouvons écrire les deux équations suivantes :

$$m_o x_o^{202} + m_p x_p^{202} = m_t x_n^{202}$$

$$m_o + m_p = m_t$$

d'où on en déduit :

$$R = \frac{m_o}{m_t} = \frac{x_n^{202} - x_p^{202}}{x_o^{202} - x_p^{202}}$$

Remarquons que cette relation doit être vérifiée pour chacun des isotopes du mercure, cependant comme il intervient au numérateur et au dénominateur des différences, la précision sur le rapport R sera plus grande en utilisant l'isotope 202 pour lequel ces différences sont maxima.

Nous avons vérifié qu'en mélangeant la fraction R du mercure oxydé et la fraction (1 - R) du mercure piégé, nous obtenons un mercure dont la composition isotopique est celle du mercure naturel utilisé avec une précision supérieure au 1 %. La valeur du rapport R peut être

TABLEAU XI

	A	B
I	0,235	0,146
II	0,258	0,101
III	0,142	0,151
IV	0,201	0,081
V	0,091	0,483
VI	0,317	0,515
VII	0,124	0,666

également déterminée à partir des masses de mercure oxydé recueillies et de mercure piégé. Les résultats sont rapportés sur le tableau XI. Dans la colonne A sont indiquées les valeurs de R obtenues à partir du bilan isotopique, dans la colonne B celles obtenues à partir de la détermination des masses m_o et m_p par la méthode de dilution isotopique. Bien que la précision soit plus petite dans le cas B ($\frac{\Delta R^p}{R} \simeq 0,3$) que dans le cas A ($\frac{\Delta R}{R} \simeq 0,05$) nous pouvons constater un désaccord entre les deux méthodes de détermination de R. Ceci est essentiellement dû à la difficulté de récupérer tout le mercure non oxydé dans le piège et tout le mercure oxydé dans l'enceinte réactionnelle puisque dans ce dernier cas nous n'extrayons que l'oxyde qui se dépose sur les parois de la lampe.

Il est à remarquer que la nature du fluide utilisé a de l'importance sur le facteur d'enrichissement. Les plus forts enrichissements en isotope 202 ont été obtenus en utilisant comme liquide l'eau permutée, les plus faibles avec une solution 10^{-3} molaire d'acide chlorhydrique.

IV. CONCLUSIONS.

L'appareil décrit, permet d'obtenir un oxyde de mercure fortement enrichi en isotope 202. Il présente l'avantage de ne comporter aucune piège en quartz, ce qui diminue son coût de revient et de pouvoir travailler de façon continue. Bien qu'il ne se prête guère à des mesures photométriques, les taux de transformations élevés que nous avons obtenus laissent prévoir un rendement acceptable. Les résultats obtenus permettent d'espérer la production de certains isotopes du mercure par voie photochimique.

QUATRIEME PARTIE

ETUDE THEORIQUE DU COMPLEXE EXCITE DU MERCURE : Hg O_2^* .

I. INTRODUCTION.

L'étude de l'oxydation du mercure par l'oxygène moléculaire sous l'influence de la radiation $2\ 537\ \text{\AA}$ nous a montré l'existence d'un complexe excité Hg O_2^* [17]. L'oxygène moléculaire ne serait pas le seul composé capable de former, avec des atomes de mercure excités à l'état $6\ (^3\text{P}_1)$, des complexes à durée de vie limitée. J.B. HOMER [20], pour expliquer l'augmentation de la vitesse de décomposition de certains composés par le mercure excité en présence d'oxyde de carbone, suppose l'existence d'un complexe Hg CO^* . G. KARL [21] [22], pour interpréter le spectre infra-rouge émis par CO et NO en présence de mercure à l'état $6\ (^3\text{P}_1)$, admet également l'existence de complexes Hg CO^* et Hg NO^* . Morton Z. HOFFMAN [23] interprète les résultats de photo-décomposition de l'ammoniac par les atomes $\text{Hg } 6\ (^3\text{P}_1)$ en fonction d'un complexe $(\text{Hg-NH}_3)^*$. De tels complexes n'ont pas directement été mis en évidence et nous n'avons que peu de connaissances sur la structure ainsi que l'énergie de formation de ces complexes. Nous avons entrepris l'étude théorique de ces complexes et particulièrement le cas du complexe Hg O_2^* afin d'en déterminer sa nature.

II. STRUCTURE ELECTRONIQUE DU COMPLEXE Hg O_2^* .

A) Hypothèses.

Pour déterminer la structure électronique du complexe Hg O_2^* nous avons été amenés à formuler les deux hypothèses suivantes :

Première hypothèse :

Le complexe Hg O_2^* a une structure linéaire. Ceci a pour conséquence que la molécule étudiée fait partie du groupe de symétrie $C_{\infty v}$. Elle admet donc un axe de symétrie qui est l'axe passant par les trois noyaux et une infinité de plans de symétrie contenant cet

axe. Une telle hypothèse a déjà été formulée par G. KARL [21] pour expliquer la structure du complexe Hg CO^* .

Deuxième hypothèse :

Nous supposons que le couplage spin-orbite est lâche (couplage de Russell-Saunders). Dans ces conditions le vecteur moment orbital de la molécule, est la résultante des vecteurs moments orbitaux des atomes séparés et le vecteur spin de la molécule est la résultante des vecteurs spins des atomes séparés.

B) Méthodes.

Les différents états électroniques d'une molécule polyatomique peuvent être déterminés à partir de l'une des trois méthodes suivantes [24] :

Première méthode :

On considère les états électroniques de l'atome isoélectronique correspondant. Dans le cas du complexe Hg O_2^* l'atome isoélectronique est le curium ($Z = 96$) qui appartient à la famille des transuraniens. Les données spectroscopiques n'étant pas certaines, cette méthode n'est donc pas exploitable dans notre cas.

Deuxième méthode :

On considère les états électroniques des atomes ou des groupes d'atomes entrant dans la molécule séparément. Dans le cas du complexe Hg O_2^* les états de cette molécule pourraient être déterminés, soit à partir des états des atomes de mercure et d'oxygène, soit à partir des états de l'atome de mercure et de la molécule O_2 , soit à partir des états de la molécule HgO et de l'atome d'oxygène. Les données spectroscopiques des molécules biatomiques contenant un atome de mercure étant peu connues, nous ne pourrions déterminer l'état du complexe Hg O_2^* que par ceux de l'atome de mercure et de la molécule d'oxygène. Le complexe Hg O_2^* étant par hypothèse linéaire, il fait partie du même groupe de symétrie que les molécules biatomiques. Il suffira donc d'appliquer les règles de WIGNER et WITNER [24] pour avoir les états correspondants de la molécule Hg O_2^* et nous pourrions appliquer la même nomenclature que celle utilisée pour les molécules biatomiques.

Troisième méthode :

Cette méthode utilise la configuration de chacun des électrons de la molécule. Tout comme dans le cas de l'atome, les électrons d'une molécule sont situés sur des orbitales moléculaires. Chaque électron d'une molécule est caractérisé par une composante du moment angulaire orbital le long de l'axe nucléaire et par une composante de Spin. La résultante de ces composantes définies pour chacun des électrons de la molécule détermine l'état électronique de cette molécule. Nous voyons donc que cette méthode nécessite la connaissance des orbitales moléculaires et tout comme dans le cas de l'Atome, le nombre d'électrons portés par une orbitale est

limité (Principe de Pauli dans le cas de la molécule). En première approximation, les niveaux des orbitales moléculaires peuvent être déterminés à partir des niveaux des orbitales atomiques, ou des orbitales moléculaires des atomes séparés, ou des groupes d'atomes séparés. Dans le cas des molécules polyatomiques linéaires nous pouvons employer pour les orbitales moléculaires la même nomenclature que celle utilisée pour les molécules biatomiques.

C) Application au complexe $\text{Hg O}_2^{\pm}$.

α) Application de la deuxième méthode.

L'atome de mercure à l'état fondamental a toutes les orbitales internes saturées. La structure externe est celle des alcalino-terreux dans le sous-groupe duquel il fait partie (groupe II b). Il possède donc deux électrons sur sa couche externe 6 s (Etat $^1\text{S}_0$). Excité au moyen de la radiation 2 537 Å l'atome de mercure voit un de ses électrons 6 s se placer sur l'orbitale 6 p. L'atome de mercure ainsi obtenu est à l'état 6 ($^3\text{P}_1$). L'ion mercure Hg^+ dans son état fondamental possède la structure externe des métaux alcalins (^2S) et l'ion Hg^- celle du thallium (^2P).

La molécule d'oxygène dans son état fondamental est $^3\sum^-$, l'ion O_2^+ a la même structure que la molécule d'oxyde nitrique NO ($^2\Pi$). Tandis que l'ion O_2^- doit être dans son état fondamental dans le même état que l'atome de chlore qui lui est isoélectronique ($^2\Pi$). Les états électroniques de la molécule Hg O_2 déterminés à partir de ceux du mercure et de l'oxygène sont rapportés sur le tableau XII. Les niveaux d'énergie indiqués sont ceux des fragments séparés et sont calculés par rapport aux états fondamentaux de l'Atome de mercure et de la molécule d'oxygène en tenant compte des potentiels d'ionisation et des affinités électroniques rapportés dans le tableau XIII.

TABLEAU XII

Nature des fragments	Etats des fragments	Etats de la molécule résultante	Energie (eV)
$\text{Hg} + \text{O}_2$	$^1\text{S}_0, \quad ^3\sum_g^-$	$^3\sum^-$	
	$^3\text{P}_1, \quad ^3\sum_g^-$	$^1\sum^-, \quad ^1\Pi, \quad ^3\sum^-, \quad ^3\Pi, \quad ^5\sum^-, \quad ^5\Pi$	4,86
$\text{Hg}^+ + \text{O}_2^-$	$^2\text{S}, \quad ^2\Pi$	$^1\Pi, \quad ^3\Pi$	9,57
$\text{Hg}^- + \text{O}_2^+$	$^2\text{P}, \quad ^2\Pi$	$^1\sum^+, \quad ^1\sum^-, \quad ^1\Pi, \quad ^1\Delta, \quad ^3\sum^+, \quad ^3\sum^-, \quad ^3\Pi, \quad ^3\Delta$	10,53

TABLEAU XIII

	Potentiel d'ionisation (eV)	Références	Affinité Electronique (eV)	Références
Hg	10,44	[26] [27] [28] [29]	1,54	[26] [32]
O ₂	12,07	[26] [28] [30] [31]	0,87	[33]

3) Application de la troisième méthode.

Le niveau de l'orbitale 6 s du mercure est à - 0,375 a.u [34] . Le niveau de l'orbitale 6 p du mercure est obtenu en ajoutant 4,86 eV correspondant à l'énergie de la radiation 2 537 Å au niveau 6 s. Les niveaux des orbitales de la molécule d'oxygène [35] sont rapportés sur le tableau XIV.

TABLEAU XIV.

Orbitales moléculaires de l'oxygène $\sum_g^3$ (a)

M.O.	L.C.A.O. (b)	Energie a. u.
$1\sigma_g$	0,7067 (1s) + 0,0117 (2s) + 0,0002 (2p)	- 20,5951
$1\sigma_u$	0,7075 (1s) + 0,0142 (2s) + 0,0046 (2p)	- 20,5927
$2\sigma_g$	- 0,0315 (1s) + 0,5641 (2s) + 0,1677 (2p)	- 1,5219
$2\sigma_u$	0,0009 (1s) + 0,7500 (2s) - 0,1617 (2p)	- 0,9782
$3\sigma_g$	- 0,0125 (1s) - 0,3117 (2s) + 0,6148 (2p)	- 0,5564
* $3\sigma_u$	0,0408 (1s) + 0,5345 (2s) + 0,9275 (2p)	0,7392
$1\pi_g$	0,6619 (2p)	- 0,5499
$1\pi_u$	0,6619 (2p)	- 0,3944

* indique une orbitale non occupée

(a) Réf. [35] R = 2,3 a. u.

(b) les orbitales moléculaires ne sont pas normalisées.

L'approche de la molécule d'oxygène vers un atome de mercure excité crée un champ électrique. Sous l'effet de ce champ l'orbitale 6 s du mercure peut s'hybrider avec l'orbitale 6 p σ (hybridation du type sp). L'atome de mercure à l'état 6 (3P_1) a un électron placé sur une orbitale p π , il ne pourra donc corrélérer qu'avec des orbitales π de même nature dans la molécule d'oxygène. Il en est de même pour l'électron 6 s qui ne pourra corrélérer qu'avec des orbitales du type σ dans la molécule d'oxygène.

Les orbitales du complexe $Hg O_2^*$ ne sont pas connues mais en première approximation on peut dire que si la distance interatomique entre le mercure et l'atome d'oxygène est grande, les niveaux des orbitales moléculaires de $Hg O_2^*$ sont approximativement ceux de Hg et de O_2 puisque dans ce cas la perturbation est faible. Dans ces conditions nous avons obtenu le diagramme de corrélation de la figure 15.

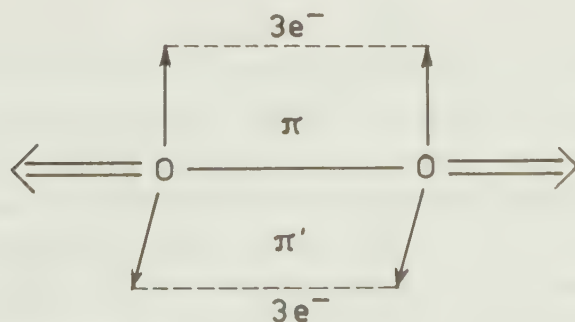
Nous voyons que l'état le plus stable, compte tenu des règles de corrélations citées précédemment, est obtenu lorsque toutes les orbitales internes sont saturées ; l'orbitale π la plus externe contient 3 électrons π équivalents et l'orbitale σ la plus externe un électron σ . Les états de la molécule correspondant à un électron σ et trois électrons π équivalents sont $^1\Pi$ et $^3\Pi$ [25].

En comparaison avec le tableau XII nous pouvons en déduire que les états les plus stables du complexe excité $Hg O_2^*$ sont $^1\Pi$ et $^3\Pi$. De plus, nous avons deux électrons non appariés, l'état le plus stable doit correspondre au cas où ces deux électrons ont leurs spins parallèles : il s'ensuit que l'état le plus stable du complexe excité $Hg O_2$ est $^3\Pi$.

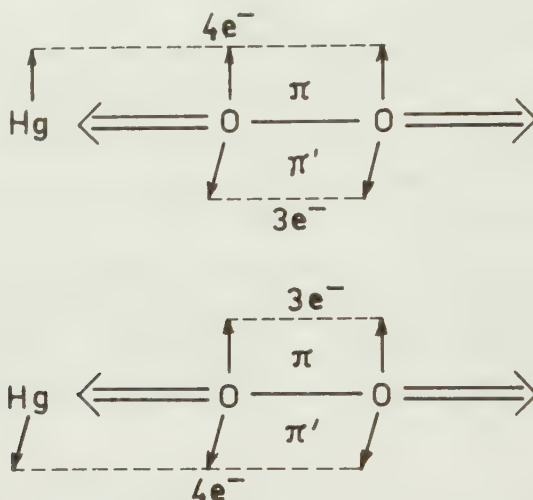
D) Discussions.

Nous avons pu déterminer les états électroniques du complexe $Hg O_2^*$ et nous avons montré que l'état le plus stable était probablement l'état $^3\Pi$. A partir de ce résultat il est possible d'expliquer la nature de l'interaction du mercure excité avec l'oxygène.

Dans la molécule d'oxygène les deux atomes sont hybridés en s p. Une orbitale s p de l'atome d'oxygène porte un doublet, l'autre orbitale se combinera avec une orbitale s p de l'autre atome d'oxygène pour former une liaison de type σ entre les deux atomes d'oxygène. Il reste 6 électrons à placer dans les systèmes π et π' . Deux paires se placeront sur les orbitales liantes de chacun des systèmes, les deux électrons restants se plaçant sur leurs orbitales anti-liantes. Ceci se représente schématiquement par :



Sous l'influence de l'oxygène l'atome de mercure peut s'hybrider en sp . L'une des orbitales sp sera occupée par l'électron $6s$ du mercure tandis que l'autre pourra recevoir le doublet porté par un atome d'oxygène. L'orbitale $6p$ de l'atome de mercure excité qui possède un électron non apparié pourra se recouvrir avec les orbitales du système π ou du système π' . La représentation schématique du complexe excité sera donc :



Physiquement et énergétiquement il n'y a aucune différence entre les deux représentations : les systèmes π et π' étant équivalents. Tout se passe comme si il y avait trois électrons et demi dans chacun des systèmes π et π' . La liaison entre le mercure excité et la molécule d'oxygène est donc à la fois une liaison de coordinance et une liaison du type π . Il est à remarquer que les atomes de mercure et d'oxygène dans le complexe excité HgO_2 sont hybrides en sp ; ceci impose une structure linéaire pour le complexe et justifie ainsi la première hypothèse que nous avons formulée.

III. EVALUATION DE L'ENERGIE DE FORMATION DU COMPLEXE EXCITE HgO_2^*

A) Préliminaires.

Le complexe HgO_2^* n'ayant pas été directement mis en évidence, il n'existe aucune donnée expérimentale permettant de déterminer son énergie de formation et la longueur de la liaison entre l'atome de mercure et la molécule d'oxygène. La mécanique ondulatoire permet théoriquement de déterminer ces grandeurs, mais pratiquement il y a lieu d'effectuer des approximations. Dans le cas des molécules, la première approximation à effectuer consiste à construire les orbitales moléculaires par une combinaison linéaire d'orbitales Atomiques (Méthode M.O., L.C.A.O.). Dans la majeure partie des cas, les coefficients de la combinaison linéaire sont déterminés à partir de plusieurs hypothèses, dont certaines sont de nature empirique. Dans quelques cas il est possible de déterminer des coefficients tels qu'ils minimisent l'énergie totale de la molécule étudiée, l'ensemble des noyaux et des électrons formant dans ces conditions un champ

auto cohérent (Méthode M.O., L.C.A.O., S.C.F.). Bien que ces méthodes permettent théoriquement de déterminer les courbes équipotentielles de la molécule en fonction de la longueur des différentes liaisons, pratiquement l'amplitude des calculs à effectuer nécessite la connaissance a priori de la longueur des liaisons.

Afin d'évaluer les longueurs de liaison dans le complexe excité Hg O_2^* nous avons fait les observations suivantes :

- Nous avons montré que le complexe excité devait se trouver à l'état $^3\Pi$. Le tableau XII indique que l'interaction de l'ion Hg^+ dans son état fondamental avec l'ion O_2^- donne également un état $^3\Pi$. Comme les surfaces équipotentielles de deux états électroniques de même nature ne doivent pas se couper les courbes équipotentielles du complexe Hg O_2^* doivent être au-dessous des courbes équipotentielles de l'interaction $\text{Hg}^+ - \text{O}_2^-$. S'il n'en était pas ainsi, il faudrait faire intervenir cette interaction dans le calcul du complexe Hg O_2^* ce qui revient à dire que ce complexe aurait un caractère ionique.

- Nous pourrions dans un premier temps déterminer l'interaction de $\text{Hg}^+ - \text{O}_2^-$ en considérant la liaison mercure oxygène comme liaison ionique. Nous déterminerons ainsi une longueur de liaison pour laquelle l'énergie du système est minimum. Cette longueur pourra servir à déterminer l'énergie du complexe Hg O_2^* par la méthode M.O., L.C.A.O.

- Nous supposons que la perturbation apportée par le mercure est en première approximation faible, de sorte que la longueur de la liaison entre les deux atomes d'oxygène est pratiquement celle de la molécule d'oxygène.

B) Evaluation de l'énergie dans le cas d'un modèle ionique $\text{Hg}^+ - \text{O}_2^-$.

a) Méthodes.

L'interaction de deux particules est la résultante des forces attractives et des forces de répulsions. L'énergie d'un tel système peut se représenter par :

$$U = U_1 + U_2 \quad (1)$$

où U est l'énergie potentielle du système

U_1 est l'énergie correspondant aux forces de répulsions

U_2 est l'énergie correspondant aux forces d'attractions.

Dans la théorie de BORN-MAYER [36] la force attractive est uniquement due à celle de deux ions ponctuels et de signes contraires ($U_2 = -\frac{1}{R}$; R étant la distance séparant les deux ions). Pour de faibles distances interioniques, il y a une pénétration appréciable des ions. Ceci se traduit par une force de répulsion et BORN-MAYER la pose égale à $U_1 = Be^{-aR}$ où B et a sont des constantes pour la molécule étudiée. Finalement, l'énergie potentielle du système dans l'approximation de BORN-MAYER s'exprime par :

$$U_1 = Be^{-aR} - \frac{1}{R} \quad (2)$$

Dans la théorie de BORN-HEISENBERG [37], on considère comme précédemment l'attraction des deux ions ($-\frac{1}{R}$), mais on tient compte de l'attraction des ions par les dipôles induits sous l'effet du champ électrique ($-\frac{P_1}{R^2} - \frac{P_2}{R^2}$) où P_1 et P_2 sont des dipôles induits. De plus, les dipôles induits s'attirent mutuellement et l'énergie correspondante est : $-\frac{2P_1 P_2}{R^3}$. L'énergie U_2 s'exprime donc par :

$$U_2 = -\frac{1}{R} - \frac{P_1}{R^2} - \frac{P_2}{R^2} - \frac{2P_1 P_2}{R^3}$$

Dans cette théorie, le potentiel de répulsion dû à l'interpénétration des ions est de la forme $\frac{b}{R^m}$ où b et m sont des constantes (généralement on prend $m = 9$). Il faut également tenir compte de l'accroissement de l'énergie des ions par suite de l'induction des dipôles ($\frac{P_1^2}{2\alpha_1} + \frac{P_2^2}{2\alpha_2}$) où α_1 et α_2 sont les polarisabilités des ions. On a donc :

$$U_1 = \frac{b}{R^9} + \frac{P_1^2}{2\alpha_1} + \frac{P_2^2}{2\alpha_2}$$

Finalement, dans l'approximation de BORN-HEISENBERG l'énergie potentielle du système est :

$$U = \frac{b}{R^9} + \frac{P_1^2}{2\alpha_1} + \frac{P_2^2}{2\alpha_2} - \frac{P_1}{R^2} - \frac{P_2}{R^2} - \frac{2P_1 P_2}{R^3} - \frac{1}{R} \quad (3)$$

La condition d'équilibre de la polarisation ($\frac{\delta U}{\delta P_1} = 0$, $\frac{\delta U}{\delta P_2} = 0$) permet d'exprimer P_1 et P_2 en fonction de α_1 et α_2 et l'énergie du système devient :

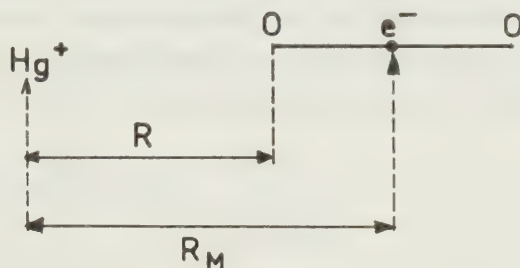
$$U = -\frac{1}{R} - \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2R^4} - \frac{2\alpha_1 \alpha_2}{R^7} + \frac{b}{R^9} \quad (3')$$

Dans la théorie de ZIMM et MAYER [38] on considère les mêmes forces d'attraction que dans le cas de l'approximation de BORN-HEISENBERG, mais on ajoute en plus le potentiel d'attraction due aux forces de VAN DER WAALS. Le potentiel de répulsion entre les ions est celui de l'approximation de BORN-MAYER. L'énergie est alors donnée par :

$$U = -\frac{1}{R} - \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2R^4} - \frac{2\alpha_1 \alpha_2}{R^7} - \frac{C}{R^6} + Be^{-aR} \quad (4)$$

β) Application au modèle ionique $\text{Hg}^+ - \text{O}_2^-$

Nous utiliserons l'équation de ZIMM-MAYER pour calculer l'énergie d'interaction $\text{Hg}^+ - \text{O}_2^-$. Nous négligerons le terme dû aux forces de VAN DER WAALS. Les calculs sont effectués en admettant une structure linéaire ; la charge de l'ion O_2^- est prise ponctuelle et centrée au milieu de la liaison des deux atomes d'oxygène (1,28 Å [33]). Le potentiel de répulsion sera calculé à partir des atomes isoélectriques correspondants (Cl et Au) et placés aux mêmes endroits que les charges ponctuelles.



L'énergie exprimée dans l'équation (4) est en unité atomique à condition d'exprimer toutes les grandeurs en unité atomique. Pour avoir l'énergie en électronvolts, il suffit d'utiliser l'équation suivante :

$$U = - 14,3992 \left(\frac{1}{R_M} + \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2R_M^4} + \frac{2\alpha_1\alpha_2}{R_M^7} \right) + Be^{-aR_M} \quad (4')$$

où R_M , distance de l'ion mercure à la charge ponctuelle e^- de l'ion O_2^- , est exprimé en Å.

α_1 et α_2 sont les polarisabilités de Hg^+ et O_2^- exprimées en Å³

B est une constante exprimée en électronvolts

a est une constante exprimée en Å⁻¹

La polarisabilité de l'ion O_2^- a été prise égale à 2,64 Å³ [37] [39], celle de l'ion Hg^+ à 2,38 Å³ (cf. Annexe II).

ABRAHAMSON [41] a calculé les paramètres du potentiel de répulsion de BORN-MAYER pour un grand nombre de molécules biatomiques symétriques. Dans le tableau XV nous avons rapporté les valeurs de B et a pour les molécules S_2 , Cl_2 , Au_2 , Hg_2 . Pour calculer le potentiel de répulsion pour une paire d'atomes non identiques (Au-Cl, par exemple), on se sert de la relation [41] [42] [43] :

$$U_{\text{Au-Cl}} = (U_{\text{Au-Au}} \times U_{\text{Cl-Cl}})^{1/2} \quad (5)$$

où

$U_{\text{Au-Cl}}$ désigne le potentiel de répulsion entre les atomes Au et Cl

$U_{\text{Au-Au}}$ désigne le potentiel de répulsion entre 2 atomes de Au

$U_{\text{Cl-Cl}}$ désigne le potentiel de répulsion entre 2 atomes de chlore

De la relation (5) et en tenant compte de la forme du potentiel de répulsion ($U = B e^{-aR}$) on en déduit :

$$B_{\text{Au-Cl}} = (B_{\text{Au-Au}} \times B_{\text{Cl-Cl}})^{1/2} \quad (6)$$

$$a_{\text{Au-Cl}} = (a_{\text{Au-Au}} + a_{\text{Cl-Cl}}) / 2 \quad (7)$$

Le tableau XVI résume les différentes grandeurs utilisées pour appliquer la relation (4). Nous avons trouvé que l'énergie du système $\text{Hg}^+ - \text{O}_2^-$ était minimum pour une distance $R = 2,18 \text{ \AA}$. La valeur du minimum est de 4,60 eV au-dessus du niveau constitué par l'atome de mercure et la molécule d'oxygène dans leurs états fondamentaux. La figure 16 indique la courbe de potentiel obtenue ainsi que la courbe de répulsion de $\text{Hg} ({}^1\text{S})$ avec $\text{O}_2 ({}^3\Sigma_g^-)$ dans l'approximation de BORN-MAYER.

TABLEAU XV

	B (eV)	a ($\text{\AA}^{-1}$)
S---S	6 067,6	3,66661
Cl----Cl	6 411,8	3,63681
Au----Au	59 473	3,49989
Hg----Hg	60 678	3,50084

TABLEAU XVI

$\alpha \text{ O}_2^-$	=	$2,64 \text{ \AA}^3$
$\alpha \text{ Hg}^+$	=	$2,38 \text{ \AA}^3$
B	=	19 527,6 eV
a	=	$3,56835 \text{ \AA}^{-1}$

Y) Discussions.

La figure 16 nous montre que le minimum de l'interaction $\text{Hg}^+ - \text{O}_2^-$ se situe légèrement au-dessous du niveau du système $\text{Hg } 6 ({}^3\text{P}_1) + \text{O}_2 ({}^3\Sigma_g^-)$. Ce résultat a pour conséquence que la courbe de potentiel correspondant à l'interaction du mercure $\text{Hg } 6 ({}^3\text{P}_1)$ avec l'oxygène à l'état fondamental passe par un minimum puisque les courbes de potentiels correspondant à deux états électroniques de même nature ne se rencontrent pas. La figure 13 montre également que la courbe de répulsion entre le mercure à l'état fondamental et l'oxygène également à l'état fondamental rencontre la courbe de potentiel du système $\text{Hg}^+ - \text{O}_2^-$ à un niveau inférieur à celui des deux ions séparés, ceci a pour conséquence que la molécule ionique $\text{Hg O}_2^+ ({}^3\Pi)$ se dissocie en mercure à l'état fondamental et en oxygène à l'état électronique fondamental mais pouvant être excité vibrationnellement.

C) Evaluation de l'énergie par la méthode M.O., L.C.A.O.

a) Rappel de la méthode.

1. Equation séculaire.

Les orbitales moléculaires sont exprimées en fonction d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques

$$\phi_i = \sum_k C_{ik} \chi_{ku} \quad (8)$$

où χ_{ku} est une orbitale atomique k centrée sur le noyau U.

La détermination des coefficients s'effectue en résolvant l'équation séculaire

$$F C_i = e_i S C_i \quad (9)$$

où S est la matrice des intégrales de recouvrement dont un élément est défini par l'équation :

$$S_{ku, lv} = \int \chi_{ku} \chi_{lv} d\tau \quad (10)$$

C_i est la matrice des coefficients pour l'orbitale moléculaire ϕ_i

e_i est l'énergie associée à l'orbitale ϕ_i

F est la matrice Hamiltonien du système ; cette matrice est la somme de trois autres matrices

$$F = H - J - K \quad (11)$$

où les éléments des matrices H, J, K sont donnés par :

$$H_{ku,lv} = \int \chi_{ku} \mathcal{H} \chi_{lv} d\tau \quad (12)$$

$\mathcal{H}$ étant l'hamiltonien du système sans tenir compte du terme de répulsions entre deux électrons.

$$J_{ku,lv} = 2 \sum_m \sum_n C_{im} C_{in} \iint \chi_{ku}(1) \chi_m(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_{lv}(1) \chi_n(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (13)$$

$$K_{ku,lv} = \sum_m \sum_n C_{im} C_{in} \iint \chi_{ku}(1) \chi_m(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_n(1) \chi_{lv}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (14)$$

r_{12} distance entre les électrons 1 et 2.

Les formules donnant les éléments des matrices J et K ne sont valables que lorsque les orbitales moléculaires sont toutes doublement occupées. SAHNI [44] expose une méthode pour le cas des radicaux ou des molécules n'ayant pas toutes les orbitales moléculaires doublement occupées. Si dans le cas des molécules biatomiques le calcul des éléments de H, J, K est possible dans le cas de plus grosses molécules, il n'en est plus ainsi. WOLSBURG-HELMHOLZ [45] d'une part, BOYD [46] d'autre part, indiquent deux méthodes pour déterminer les éléments de la matrice F ; ces méthodes nécessitent l'utilisation de paramètres qui ne sont pas déterminés dans le cas du mercure. HILLIER [47] indique une méthode qui ne nécessite pas la connaissance de ces paramètres ; c'est cette méthode que nous utiliserons pour déterminer les éléments de la matrice F.

2. Détermination des éléments de la matrice Hamiltonien du système.

Termes correspondant à un seul centre : HILLIER [47] montre que les éléments de matrices peuvent se mettre sous la forme :

$$F_{ku,lu} = \delta_{kl} \epsilon_{ku,lu}(q_u) - \sum_{m \neq u} q_m < \chi_{ku} \left| \frac{1}{r_m} \right| \chi_{lu} > \quad (15)$$

où δ_{kl} est le symbole de Kronecker

q_m est la charge sur le noyau m déterminée par la méthode d'analyse de population électronique de MULLIKEN [48] (Annexe III),

$\epsilon_{ku}, \epsilon_{lu}$ sont les valeurs propres des énergies des orbitales atomiques χ_{ku}, χ_{lu} du noyau u associées avec la charge définie par MILLIKEN. Ces énergies peuvent, en première approximation, être prises égales à la valeur négative du potentiel d'ionisation de l'orbitale de VALENCE [49] [50] (V.O.I.P.) ou par celle obtenue par la méthode de HARTREE-FOCK appliquée aux atomes.

Termes correspondant à deux centres : Ces termes sont pris égaux à :

$$F_{ku, lv} = S_{ku, lv} [\epsilon_{ku}(q_u) + \epsilon_{lv}(q_v)] - T_{ku, lv} - \sum_{m \neq u, v} q_m < \chi_{ku} \left| \frac{1}{r_m} \right| \chi_{lv} > \quad (16)$$

où $S_{ku, lv}$ représente l'intégrale de recouvrement entre les orbitales atomiques $\chi_{ku} \chi_{lv}$,

$T_{ku, lv}$ est l'intégrale d'énergie cinétique.

Remarque 1 - Le calcul des orbitales moléculaires et des valeurs propres nécessite la connaissance des charges q_m définies par MULLIKEN, lesquelles ne peuvent être déterminées que si l'on connaît les orbitales moléculaires. On doit donc procéder par itération. En partant de valeurs approchées de q_m on détermine des orbitales moléculaires qui permettent de calculer de nouvelles valeurs de q_m et ainsi de suite jusqu'à ce que les valeurs de q_m soient stabilisées.

Remarque 2 - L'équation (15) fait intervenir des intégrales tricentriques difficilement calculables. On peut néanmoins utiliser la formule approchée :

$$< \chi_{ku} \left| \frac{1}{r_m} \right| \chi_{lv} > \simeq \frac{1}{2} (< \chi_{ku} \left| \frac{1}{R_m} \right| \chi_{ku} > + < \chi_{lv} \left| \frac{1}{R_m} \right| \chi_{lv} >) S_{ku, lv} \quad (17)$$

3. Calcul de l'énergie.

L'équation séculaire (9) étant résolue, l'énergie de l'ensemble des électrons est déterminée par la relation [46] :

$$E = \frac{1}{2} \sum_i N_i e_i + \frac{1}{2} \sum_i N_i I_i \quad (18)$$

où

$$I_i = \sum_{ku} \sum_{lv} C_{iku} C_{ilv} H_{ku, lv}$$

et N_i est le nombre d'électrons qui occupent l'orbitale i . D'après le principe d'exclusion de Pauli, N_i ne peut prendre que les valeurs 0, 1, 2.

Pour calculer l'énergie totale du système, il faut ajouter à l'énergie électronique calculée à partir de la relation (18), l'énergie de répulsion entre les noyaux.

3) Application au complexe HgO_2^*

1. Choix des orbitales atomiques.

Pour les atomes d'oxygène nous utiliserons les orbitales de SLATER suivantes (coordonnées sphériques) :

$$(1s) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-ZR}$$

$$(2s) = \frac{Z^{5/2}}{\sqrt{3\pi}} R e^{-ZR}$$

$$(2p\sigma) = \frac{Z^{5/2}}{\sqrt{\pi}} R e^{-ZR} \cos \theta$$

$$(2p\pi) = \frac{Z^{5/2}}{\sqrt{\pi}} R e^{-ZR} \sin \theta \cos \varphi$$

$$(2p\bar{\pi}) = \frac{Z^{5/2}}{\sqrt{\pi}} R e^{-ZR} \sin \theta \sin \varphi$$

Pour l'atome de mercure nous utiliserons les orbitales hydrogenoides 6s, 6p σ , 6p π et 6p $\bar{\pi}$ [55] :

$$(6s) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} (1 - 5ZR + \frac{20}{3} Z^2 R^2 - \frac{10}{3} Z^3 R^3 + \frac{2}{3} Z^4 R^4 - \frac{2}{45} Z^5 R^5) e^{-ZR}$$

$$(6p\sigma) = \mathcal{R}(Z, R) \cos \theta$$

$$(6p\pi) = \mathcal{R}(Z, R) \sin \theta \cos \varphi$$

$$(6p\bar{\pi}) = \mathcal{R}(Z, R) \sin \theta \sin \varphi$$

où

$$\mathcal{R}(Z, R) = \frac{Z^{3/2}}{105\sqrt{\pi}} [35ZR - 70Z^2R^2 + 42Z^3R^3 - \frac{28}{3}Z^4R^4 + \frac{2}{3}Z^5R^5] e^{-ZR}$$

Dans toutes ces expressions, la valeur de Z est donnée par le rapport de la charge effective sur le nombre quantique principal associé à l'orbitale atomique considérée. La charge effective peut être déterminée soit à partir des règles de SLATER [55] [56] [57], soit à partir des déterminations plus précises des constantes d'écran [58]. Pour l'atome d'oxygène nous utiliserons les valeurs des constantes d'écran déterminées par SIMON et PUJOL [58] et qui sont rapportées dans le tableau XVII. Pour l'atome de mercure, nous utiliserons la valeur de Z déterminée par les règles de SLATER (Z = 1,0356).

TABLEAU XVII

σ_{1s2s}	σ_{2s2s}	σ_{2p2p}	σ_{1s2s}	σ_{2s1s}	σ_{1s2p}	σ_{2p1s}	σ_{2s2p}	σ_{2p2s}
0,312	0,341	0,348	0,027	0,732	0,005	0,951	0,280	0,354

2. Choix des énergies propres des orbitales atomiques (ϵ).

Dans la méthode utilisée par HILLIER, les valeurs de ϵ peuvent être prises égales soit à la valeur négative du potentiel d'ionisation de l'orbitale de valence considérée (V.O.I.P.) soit à la valeur obtenue par la méthode HARTREE-FOCK appliquée aux atomes. Pour l'orbitale atomique 1s de l'oxygène, nous utiliserons la valeur de - 20,5951 a.u. donnée par KOTANI [36]. Le tableau XVIII rapporte les valeurs des V.O.I.P. des orbitales 2s et 2p de l'oxygène, données par BASCH [50].

TABLEAU XVIII

Valeurs des V.O.I.P. de l'oxygène V.O.I.P. (Hartree) =
 $Aq^2 + Bq + C$

Orbitales	A	B	C
2s	0,1273	0,8408	1,1879
2p	0,1264	0,6614	0,5758

Dans le cas du mercure, les V.O.I.P. ne sont pas connues. De plus, les règles de SLATER ne distinguent pas l'énergie d'une orbitale de type s de celle d'une orbitale p lorsqu'elles appartiennent à un même nombre quantique principal. Nous avons pris les valeurs de ϵ_{6s} et ϵ_{6p} du mercure, égale à - 0,3283 a.u. [61] pour l'atome de mercure à l'état fondamental et à - 0,1497 a.u. pour l'état $6(^3P_1)$. (Cette dernière valeur a été calculée de telle façon que l'énergie de transition $Hg\ 6(^3P_1) \rightarrow Hg\ 6(^1S_0)$ corresponde à la radiation 2 537 Å).

3. Méthode de calcul.

La méthode de calcul des différentes intégrales est celle donnée par WAHL, CADE, ROTHAN [59] [60]. Le système d'unité utilisé est le système atomique (1 BOHR = 0,52917 Å, 1 HARTREE = 27,20974 eV). L'ensemble des calculs a été effectué sur ordinateur IBM 360/91 dans l'approximation d'un modèle linéaire et avec une longueur de liaison entre l'atome de mercure et l'atome d'oxygène de 2,18 Å (cf. 4ème partie, paragraphe III, B, 3).

4. Résultats.

Le tableau XIX indique les différentes orbitales moléculaires obtenues ainsi que leur niveau d'énergie ϵ_i . Le tableau XX donne la charge sur chacun des noyaux telle que l'a définie MULLIKEN (cf. Annexe III). Dans le tableau XXI sont indiquées les énergies des fragments séparés ainsi que l'énergie du complexe $Hg\ O_2^*$.

TABLEAU XIX

M. O.	L. C. A. O.	e_i (a. u.)
ρ_1	$0,000[1S_C]+1,000[1S_B]+0,000[2S_C]-0,000[2S_B]+0,000[2P\sigma_C]-0,000[2P\sigma_B]$ $-0,000[6S_A]+0,000[6P\sigma_A]$	- 20,6519
ρ_2	$1,000[1S_C]+0,000[1S_B]-0,000[2S_C]+0,000[2S_B]-0,000[2P\sigma_C]+0,001[2P\sigma_B]$ $+0,000[6S_A]+0,000[6P\sigma_A]$	- 20,5046
ρ_3	$-0,02[1S_C]-0,018[1S_B]+0,597[2S_C]+0,486[2S_B]+0,181[2P\sigma_C]+0,263[2P\sigma_B]$ $+0,006[6S_A]-0,042[6P\sigma_A]$	- 1,0393
ρ_4	$-0,00[1S_C]-0,004[1S_B]-0,622[2S_C]+0,666[2S_B]+0,351[2P\sigma_C]-0,203[2P\sigma_B]$ $-0,035[6S_A]+0,017[6P\sigma_A]$	- 0,7175
ρ_5	$-0,02[1S_C]-0,017[1S_B]-0,341[2S_C]-0,413[2S_B]+0,548[2P\sigma_C]+0,632[2P\sigma_B]$ $+0,088[6S_A]-0,156[6P\sigma_A]$	- 0,5251
ρ_6	$0,001[1S_C]+0,009[1S_B]-0,018[2S_C]+0,119[2S_B]-0,102[2P\sigma_C]-0,068[2P\sigma_B]$ $+0,717[6S_A]-0,674[6P\sigma_A]$	- 0,0627
ρ_7	$0,589[2P\pi_C]+0,710[2P\pi_B]-0,084[6P\pi_A]$	- 0,4453
ρ_8	$0,820[2P\pi_C]-0,696[2P\pi_B]+0,177[6P\pi_A]$	- 0,1239
ρ_9	$0,589[2P\bar{\pi}_C]+0,710[2P\bar{\pi}_B]-0,084[6P\bar{\pi}_A]$	- 0,4453
ρ_{10}	$0,820[2P\bar{\pi}_C]-0,696[2P\bar{\pi}_B]+0,177[6P\bar{\pi}_A]$	- 0,1239

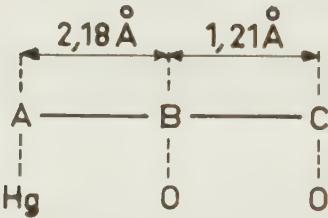


TABLEAU XX

Q_A	Q_B	Q_C
0,8573	- 0,5120	- 0,3453

TABLEAU XXI

	ENERGIE (HARTREE)
$Hg[{}^1S_0]+O_2[{}^3\sum_g^-]$	- 149,4841
HgO_2^*	- 149,1174

Y) Discussion.

L'orbitale moléculaire Φ_6 du tableau XIX montre que le mercure est fortement hybridé en sp puisque les coefficients des orbitales atomiques 6s et 6p y sont prépondérants. De plus, nous voyons apparaître une légère combinaison de l'orbitale 6p π du mercure dans les orbitales moléculaires Φ_7 Φ_8 Φ_9 Φ_{10} . Nous retrouvons ainsi, par la méthode M.O., L.C.A.O., les mêmes résultats que nous avons trouvés dans l'étude de la structure complexe (cf. 4ème partie, paragraphe II,D). L'analyse de la population électronique par la méthode de MULLIKEN montre que la charge centrée sur le mercure est voisine de + 1, ce qui indique un caractère fortement ionique dans la molécule HgO_2^* . Par contre, l'énergie de formation du complexe excité (10 eV) calculée à partir du mercure et de la molécule d'oxygène à l'état fondamental ne correspond pas avec celle obtenue dans le cas du modèle ionique et ne rend pas compte des phénomènes expérimentaux. Ce désaccord s'explique par les raisons suivantes :

- La méthode M.O., L.C.A.O. est une méthode approchée pour résoudre l'équation de SHRODINGER. Si cette méthode est suffisante pour les petites moléculaires, elle l'est beaucoup moins lorsqu'il s'agit de calculer l'énergie de grosses molécules ou l'énergie de molécules contenant des atomes lourds.

- La méthode de MULLIKEN pour la détermination de la population électronique d'une molécule n'est valable que lorsque la charge sur chacun des noyaux est voisine de 0, ce qui n'est pas notre cas.

- Les potentiels d'ionisation des orbitales de valence du mercure n'étant pas connus les valeurs que nous avons choisies sont probablement trop approximatives.

- La deuxième hypothèse que nous avons formulée, couplage spin-orbite lâche (couplage Russel-Saunders) n'est que très approximative lorsqu'il s'agit d'atomes lourds.

IV. CONCLUSIONS.

L'étude théorique du complexe excité Hg O_2^* responsable de la photo-oxydation sélective des isotopes du mercure nous a permis d'en préciser sa nature. Ce complexe doit avoir une structure linéaire et dans l'hypothèse d'un couplage Russel-Saunders, il doit se trouver initialement dans un état électronique $^3\Pi$. Cette molécule doit posséder un caractère ionique non négligeable comme nous l'avons montré par la méthode M.O., L.C.A.O.

Le calcul que nous avons effectué dans le cas d'un modèle ionique nous a permis d'évaluer la longueur de liaison entre le mercure et un atome d'oxygène (2,18 Å) ainsi que l'énergie approximative de formation à partir de l'atome de mercure et de la molécule d'oxygène dans leur état fondamental (4,60 eV). La méthode M.O., L.C.A.O., avec les hypothèses formulées par HILLIER, n'a néanmoins pas donné l'énergie de formation du complexe de façon plus précise ; cette méthode devient trop approximative lorsque la molécule contient un ou plusieurs éléments lourds.

CONCLUSION

L'étude du mécanisme de photo-oxydation isotopique du mercure nous a permis de déceler l'existence d'un complexe excité instable (HgO_2^*). En présence de butadiène, ce complexe donne de l'oxyde de mercure stable. Nous avons pu ainsi montrer que le butadiène ne joue pas uniquement le rôle de capteur d'espèces oxydantes comme les études antérieures le montraient. L'étude théorique du complexe HgO_2^* nous a permis de déterminer sa structure électronique ($^3\Pi$) ainsi que de prévoir approximativement son énergie de formation (4,6 eV). Nous avons également mis en évidence le phénomène de photo-décomposition de l'oxyde de mercure et évalué son importance. L'ensemble des résultats obtenus nous a permis de mettre au point un appareillage pour la séparation photo-chimique des isotopes du mercure, dont les performances sont acceptables malgré la faiblesse du rendement quantique. La méthode de séparation photo-chimique des isotopes n'ayant été étudiée que dans le cas du mercure, une étude identique sur d'autres éléments et en particulier sur les éléments du même groupe que le mercure (zinc, cadmium) pourrait, dans l'avenir, apporter des éléments nouveaux dans l'étude des mécanismes photo-chimiques.

ANNEXE I

INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA REEMISSION DU PHOTON $2\ 537\ \text{\AA}$.

Le mercure excité à l'état $6\ (^3P_1)$ peut, soit réémettre le photon qui lui a donné naissance, soit se désexciter par collision avec une autre molécule. Si n_1 et n_2 sont les concentrations en molécules par cm^3 , en mercure excité et en molécules désactivantes, la théorie cinétique des gaz permet de déterminer la fréquence des collisions.

$$Z = n_1 n_2 \sigma \left[8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2}$$

où M_1 et M_2 sont les masses molaires des espèces entrant en collision,

R la constante des gaz parfaits,

T la température du mélange gazeux,

σ la section efficace de désactivation.

Le nombre N de collisions que subit un atome de mercure excité pendant sa durée de vie moyenne τ est donné par :

$$N = \tau \times \frac{Z}{n_1} = \mathcal{N} \tau \sigma \left[\frac{8\pi}{RT} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2} P$$

où $\mathcal{N}$ est le nombre d'Avogadro

P pression du gaz désactivant.

Dans le cas d'un mélange mercure oxygène ($\tau = 1,1 \times 10^{-7}\text{s}$, $\sigma = 20\ \text{\AA}^2$) le nombre de collisions que subit l'atome de mercure excité pendant la durée de vie est donné par :

$$N = 1,08 \times P_{(\text{torr})}$$

Cette relation montre qu'avant la réémission naturelle du photon, l'atome de mercure subit en moyenne une collision désactivante dès que la pression des gaz est de l'ordre du torr. La probabilité de réémission du photon est donc très faible dans le domaine de pression où nous avons opéré (10 torr - 100 torr).

ANNEXE II

EVALUATION DE LA POLARISABILITE DE L'ION Hg^+

La polarisabilité de l'ion Hg^+ n'étant pas déterminée expérimentalement, nous avons effectué cette évaluation à partir de la formule donnée par PAULING [51] [52] pour les atomes.

$$\alpha_o = 0,2777 \frac{n^6}{Z_{\text{eff}}} \left(1 + \frac{7}{5n^2}\right) s$$

où n est le nombre quantique de la dernière couche occupée,

Z_{eff} est la charge apparente du noyau pour les électrons situés sur la couche la plus externe,

s est le nombre d'électrons responsables de la dispersion de la lumière,

α_o est la polarisabilité exprimée en $\text{\AA}^3$.

Dans le cas de l'atome de mercure, la dernière couche occupée est la couche 6s. Nous utiliserons pour valeur du nombre quantique la valeur donnée par les règles de SLATER ($n_{\text{eff}} = 4,2$). Le nombre d'électrons responsables de la dispersion de la lumière est 2,58 [52] et la polarisabilité de l'atome de mercure est voisine de $5 \text{\AA}^3$ [52] [53]. En appliquant la relation précédente, nous avons déterminé la charge efficace pour l'atome de mercure $Z_{\text{eff}}(\text{Hg}) = 5,398$.

A partir de cette valeur, nous avons pu déterminer la polarisabilité de l'ion Tl^+ qui est isoélectrique à l'atome de mercure et celle de l'ion Hg^+ en tenant compte du fait que dans ce cas il y a un électron en moins, ce qui se traduit par une charge efficace un peu plus grande ($Z_{\text{eff}}(\text{Hg}^+) \neq 5,75$) et une valeur de s plus faible d'un électron ($s = 1,58$). Les valeurs de la polarisabilité des ions Tl^+ et Hg^+ ainsi trouvées sont :

$$\begin{aligned} \text{Tl}^+ &= 2,53 \text{\AA}^3 \\ \text{Hg}^+ &= 2,38 \text{\AA}^3 \end{aligned}$$

Il y a un accord satisfaisant entre la valeur ainsi trouvée pour l'ion Tl^+ et la valeur expérimentale ($2,9 \text{\AA}^3$) [54]. La polarisabilité de l'ion Hg^+ peut donc être estimée à $2,38 \text{\AA}^3$.

ANNEXE III

DETERMINATION DE LA POPULATION ELECTRONIQUE A PARTIR DE LA FONCTION DE L'ONDE MOLECULAIRE.

Considérons une orbitale moléculaire normée. Dans l'approximation L.C.A.O. et pour une molécule diatomique, cette orbitale s'écrit :

$$\Phi = C_r \chi_r + C_s \chi_s$$

où χ_r et χ_s sont les orbitales atomiques centrées sur chacun des noyaux (k, l).

Si N est le nombre d'électrons situés sur l'orbitale considérée, la densité électronique dans chaque point de l'espace est donnée par :

$$N \Phi^2 = N C_r^2 \chi_r^2 + 2 N C_r C_s \chi_r \chi_s + N C_s^2 \chi_s^2$$

Par intégration dans tout l'espace, nous avons

$$N = N C_r^2 + 2 N C_r C_s S_{rs} + N C_s^2$$

La valeur de N est égale à la somme de trois termes. Deux d'entre eux, $N C_r^2$, $N C_s^2$, représentent la densité électronique due aux orbitales atomiques χ_r et χ_s ; le troisième, $2 N C_r C_s S_{rs}$, représente une densité électronique d'échange. Tout se passe comme si la densité électronique sur chacun des noyaux est :

$$N_k = N C_r^2 + N C_r C_s S_{rs}$$

$$N_l = N C_s^2 + N C_r C_s S_{rs}$$

On peut généraliser cette analyse au cas de molécules à plusieurs électrons et noyaux. MULLIKEN donne les formules générales suivantes [48] : Densité électronique due à une orbitale r appartenant au noyau k dans une orbitale i

$$N_{(i, rk)} = N_i C_{irk} (C_{irk} + \sum_{l \neq k} C_{isl} S_{rk, sl})$$

Densité électronique sur le noyau k due à l'orbitale moléculaire ϕ_i

$$N_{(i, k)} = \sum_r N_{(i, rk)}$$

Densité électronique sur le noyau k due à l'ensemble des orbitales moléculaires

$$N_{(k)} = \sum_i N_{(i, k)}$$

La charge nette sur le noyau k est alors donnée par :

$$Q_{(k)} = N_{O(k)} - N_{(k)}$$

$N_{O(k)}$ est le nombre total d'électrons de l'atome neutre k à l'état libre.

MULLIKEN définit également la densité électronique due à une orbitale r centrée sur le noyau k

$$N_{(rk)} = \sum_i N_{(i, rk)}$$

Cette dernière grandeur permet de déterminer la configuration électronique sur chacun des atomes.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] DICKENSON R.G., SHERRIL M.S.
Proc. Nat. Acad. Sci. US., 1926, 12, 175

- [2] VOLMAN D.H.
J. Chem. Phys., 1953, 21, 2086

- [3] CALLEAR A.B., PATRICK C.R., ROBB J.C.
Trans. Faraday Soc., 1959, 55, 280

- [4] VOLMAN D.H.
Advances in photochemistry,
Interscience Publishers, 1963, vol. I.

- [5] FALLON R.J., VANDERSLICE J.T., MASON E.A.
J. Phys. Chem., 1960, 64, 505

- [6] ZUBER K.
Nature, 1935, 136, 796

- [7] PERTEL R., GUNNING H.E.
Can. J. Chem., 1959, 37, 35

- [8] DESNOYER M., NIEF G., ROTH E.
J. Chem. Phys., 1963, 60, 209

- [9] GUNNING H.E., STRAUZ O.P.
Advances in Photochemistry,
Interscience Publishers, 1963, vol. I

- [10] PARKER C.A., HATCHARD C.G.
Proc. Roy. Soc., 1956, A 235, 518
- [11] MITCHELL A.C.G., ZEMANSKY M.W.
Resonance Radiation and excited Atoms,
University Press, Cambridge, 1934
- [12] LAIDLER Keith J.
Reactions Kinetics, Volume 1, Pergamon press , 1963
- [13] ZEMANSKY M.W.
Physical Review, 1928, 31, 812
- [14] BARRAT J.P., CASALTA D., COJAN J.L., HAMEL J.
Journal de Physique, 1966, 27, 608
- [15] DARWENT B. de B., PHIBBS M.K., HURTUBISE F.G.
J. Chem. Phys., 1954, 22, 859
- [16] CALLEAR A.B., WILLIAMS G.S.
Trans. Faraday Soc., 1964, 60, 2158
- [17] MORAND J.P., NIEF G.
J. Chimie Physique, 1968, 65, 2058
- [18] BILLINGS B.H.
Brevet U.S. N° 2,713,025
- [19] MORAND J.P., NIEF G.
Brevet N° B.F. 1,596,540
- [20] HOMER J.B., LOSSING F.P.
Canad. J. Chem., 1966, 44, 143
- [21] KARL G., KRUUS P., POLANYI J.C.
J. Chem. Phys. 1967, 46, 224
- [22] KARL G., KRUUS P., POLANYI J.C., SMITH I.W.
J. Chem. Phys., 1967, 46, 244
- [23] HOFFMAN M.Z., GOLDNASSER M., DAMOUR P.L.
J. Chem. Phys. , 1967, 47, 2195

- [24] HERZBERG G.
Electronic Spectra of Polyatomic Molecules
D. Van Nostran Compagny , 1966
- [25] HERZBERG G.
Spectra of diatomic molecules
D. Van Nostran Compagny, 1966
- [26] SCHEXNAYDER C. J.
Technical Note NASA TN D-1791, 1963
- [27] GRAY, DWIGHT E.
Coordinating ed : American Institute of Physics Hand Book
Me Graw-Hill Book Co. Inc. , 1957
- [28] FRANKLIN J.L. , DILLARD J.G. , ROSENSTOCK H.M. , HERRON J.T. ,
DRAXL K.
Ionization Potentiel, Appearance Potentiels, and Heats of Formation of gaseous
Positive Ions.
N.S.R.D.S. -N.B.S. 26, 1969
- [29] MOORE C.E.
Atomic Energy levels, N.B.S. Circ. 467 vol. 1, 1949, vol. 2, 1952, vol. 3, 1958
- [30] WATANABE K.
Ionisation Potentials of some molecules
J. Chem. Phys., 1957, 26, 542
- [31] BREHM B.
Z. Natur Forsh 21 a, 1966, 196
- [32] PRITCHARD H.O.
The determination of electron affinities
Chem. Rev., 1953, vol. 52, 529
- [33] D'ORAZIO L.A. , WOOD R.H.
J. Phys. Chemistry, 1965, 69, 2550
- [34] HERMAN F. , SKILLMAN S.
Atomic structure calculations
Printece-Hall, Inc. , Englewood Cliffs, N.J. , 1963

- [35] KOTANI M., MIZUNO Y., KAYAMA K., ISHIGURA E.
J. Phys. Soc. (Japan), 1957, 12, 707
- [36] BORN M., MAYER J.E.
Z. Physik 75, 1932, 1
- [37] KONDRATIEV V.N.
Structure des Atomes et des Molécules, Masson et Cie, Editeurs, 1964
- [38] KONDRATIEV V.N.
Structure des Atomes et des Molécules, Masson et Cie, Editeurs, p. 249, 1964
- [39] KARARHOVSKII I.A., RAIKHSHEIN S.I.
Russ. J. Phys. Chem., 1947, 21, 245
- [40] VEDENEYEV V.I., GURVICH L.V., KONDRAT'YEV V.N., MEDVEDE V.A.
FRANKEVICH Ye.L.
Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities
London Edward Arnold (Publishers) Ltd, 1966
- [41] ABRAHAMSON Adolf A.
Physical Review, 1969, 178, 76
- [42] HIRSCHFELDER J.O., CURTISS C.F., BIRD R.B.
Molecular Theory of gases and liquids
John Wiley Sons, Inc. New York, 1954
- [43] MASON E.A.
J. Chem. Phys., 1955, 23, 49
- [44] SAHNI R.C., DE LORENZO E.J.
J. Chem. Phys. , 1965, 42, 3612
- [45] WOLFSBERG M., HELMHOLZ L.
J. Chem. Phys., 1952, 20, 837
- [46] BOYD D.B., LIPSCOMB W.N.
J. Chem. Phys., 1968, 48, 4955
- [47] HILLIER I.H.
J. Chem. Soc., 1969 A 6, 878

- [48] MULLIKEN R.S.
J. Chem. Phys., 1955, 23, 1833
- [49] BALLHAUSEN C.J., GRAY H.B.
Molecular Orbital Theory
Benjamin, New York, 1964
- [50] BASCH H., VISTE A., GRAY H.B.
Theoret. Chim. Acta, 1965, 3, 458
- [51] PAULING L.
Proc. Roy. Soc., 1927 A 114, 181
- [52] MOELWYN-HUGHES E.A.
Physical Chemistry, Pergamon Press, 1957
- [53] MASAO ATOJI
J. Chem. Phys., 1956, 25, 174
- [54] ALTSHULLER A.P.
J. Chem. Phys., 1953, 21, 2074
- [55] PAULING L., WILSON E. Bright
Introduction to quantum mechanics
Mc Graw Hill Book Company, Inc. New York, 1935
- [56] DAUDEL R.
Les Fondements de la chimie théorique
Gauthier-Villars, Editeur-Imprimeur-Libraire, 1956
- [57] JULG A.
Chimie quantique - Dunod, 1967
- [58] SIMON J.C., PUJOL L.
J. Chim. Phys., 1969, 66, 1551
- [59] WAHL A.C., CADE P.E., ROOTHAAN C.C.J.
J. Chem. Phys., 1964, 41, 2578
- [60] ROOTHAAN C.C.J.
J. Chem. Phys., 1956, 24, 947

[61]

DESCLAUX J. P.

Calcul Hartree Fock Relativistes - Rapport C.E.A. R. 3929.

Manuscrit reçu le 4 novembre 1970

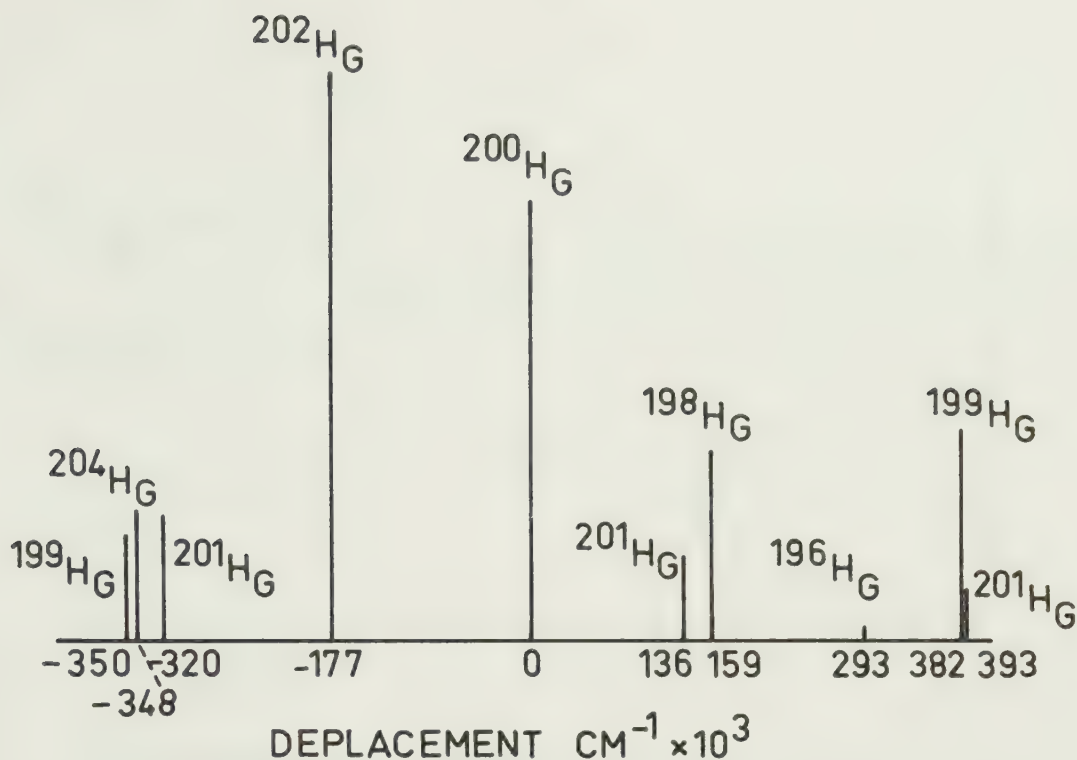
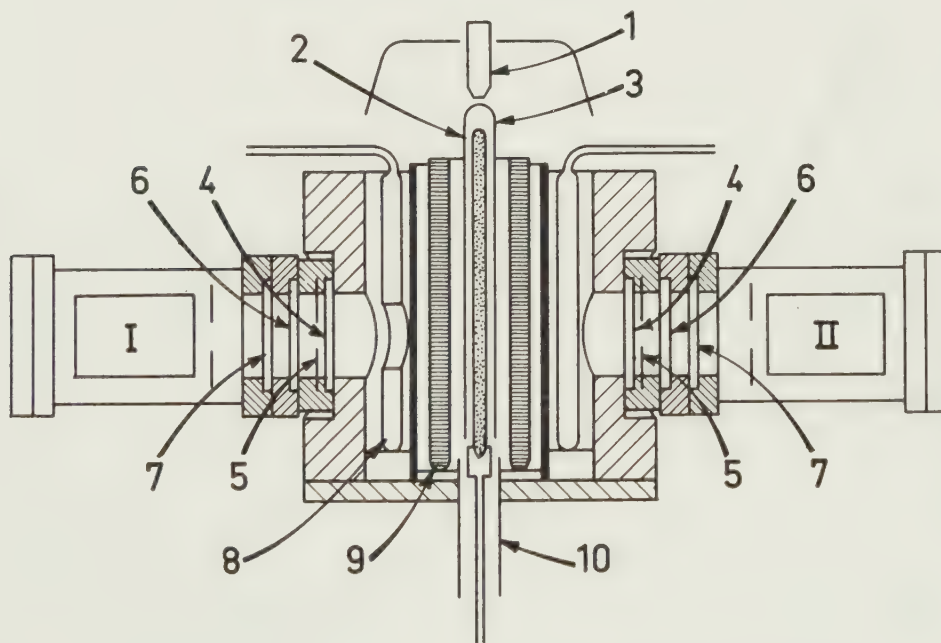


Figure 1 : Structure hyperfine de la raie d'absorption 2 537 Å du mercure naturel.



- | | |
|---|---|
| 1 _ ANTENNE | 6 _ FILTRES INTERFERENTIELS |
| 2 _ LAMPE MONO-ISOTOPIQUE (^{202}Hg) | 7, 10 _ CACHES AMOVIBLES |
| 3, 11 _ TUBES VYCOR | 8 _ CUVE DE QUARTZ |
| 4 _ FENETRES DE QUARTZ | 9 _ CUVE RENFERMANT UNE SOLUTION $\text{NiSO}_4, \text{CoSO}_4$ |
| 5 _ DIAPHRAGMES | I, II _ CELLULES PHOTO-ELECTRIQUES |

Figure 2 : Coupe schématique de l'appareil.

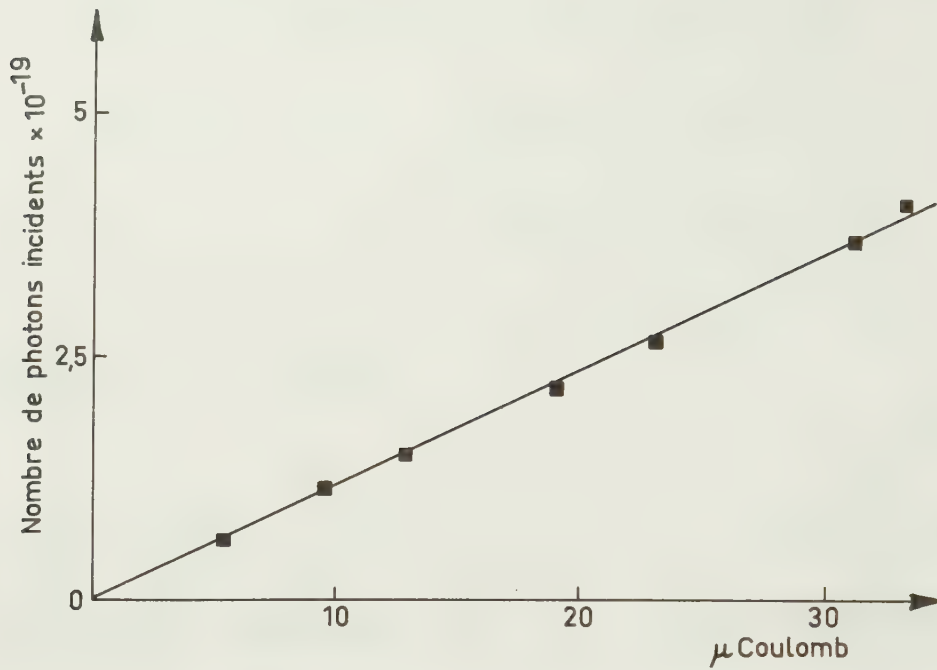


Figure 3 : Courbe d'étalonnage de la cellule photo-électrique I.

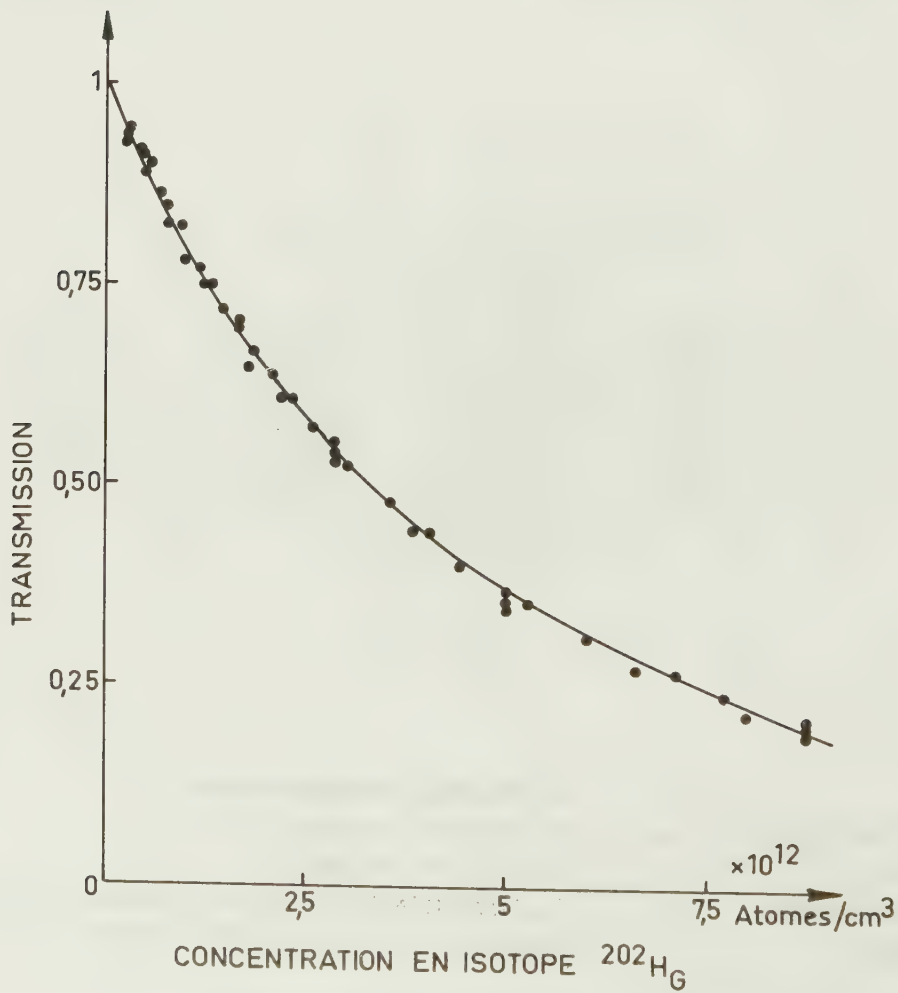


Figure 4 : Courbe d'étalonnage $T = F [^{202}\text{Hg}]$

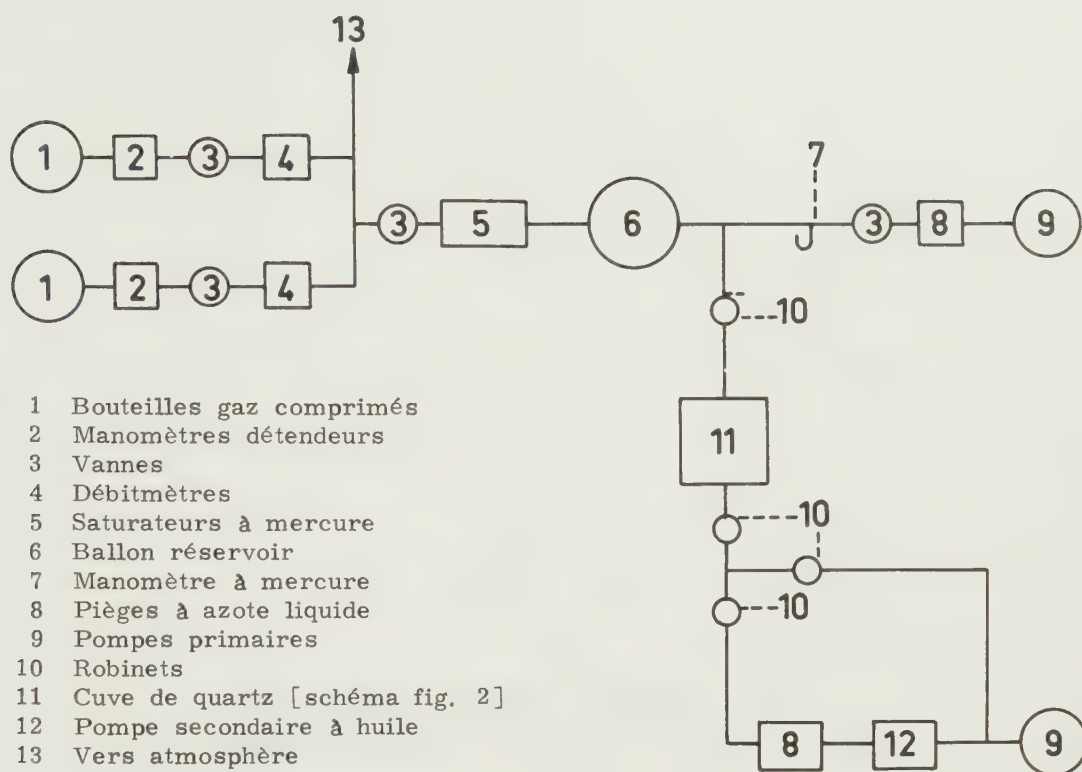


Figure 5 : Schéma de la ligne à gaz.

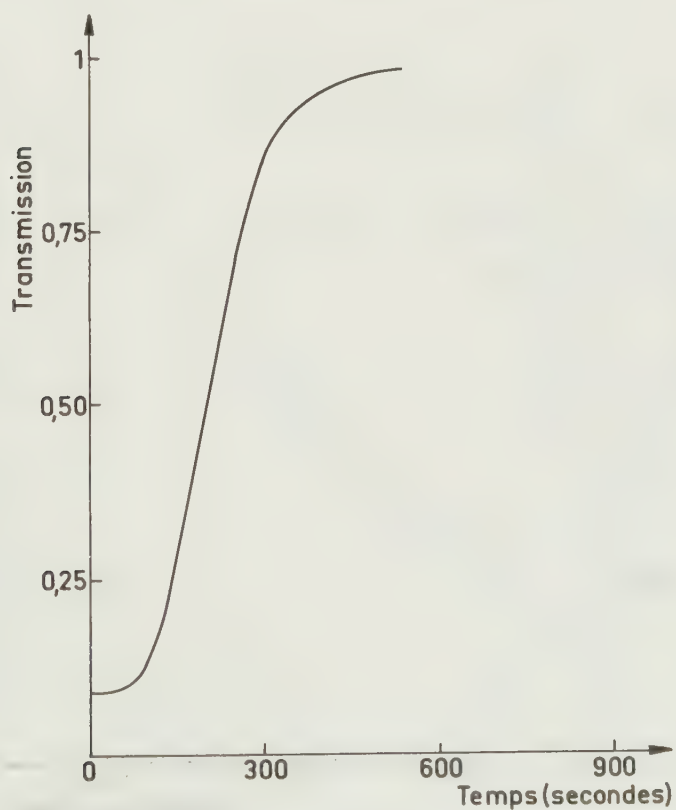


Figure 6 : Disparition du mercure dans le cas du mélange $\text{Hg} + \text{O}_2$ [irradiation continue].

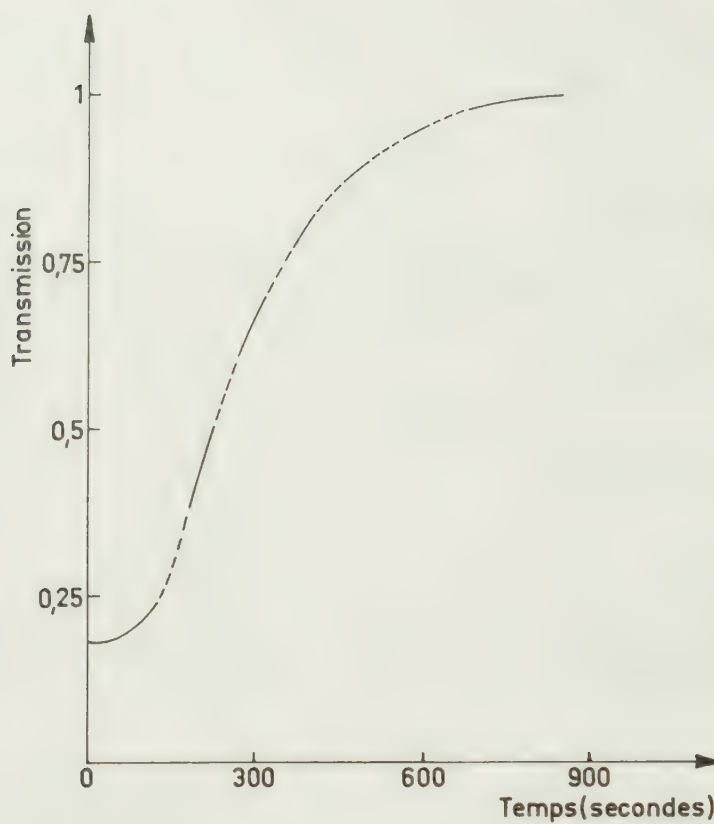


Figure 7 : Disparition du mercure dans le cas du mélange Hg + O₂ (irradiation discontinue).

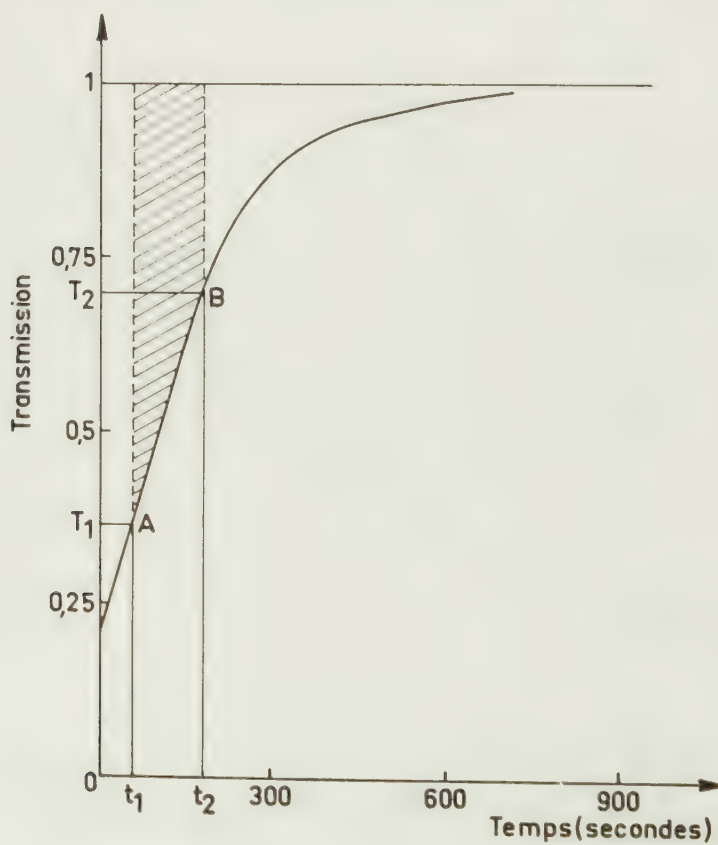


Figure 8 : Disparition du mercure dans le cas du mélange Hg + O₂ + C₄H₆ [irradiation continue]

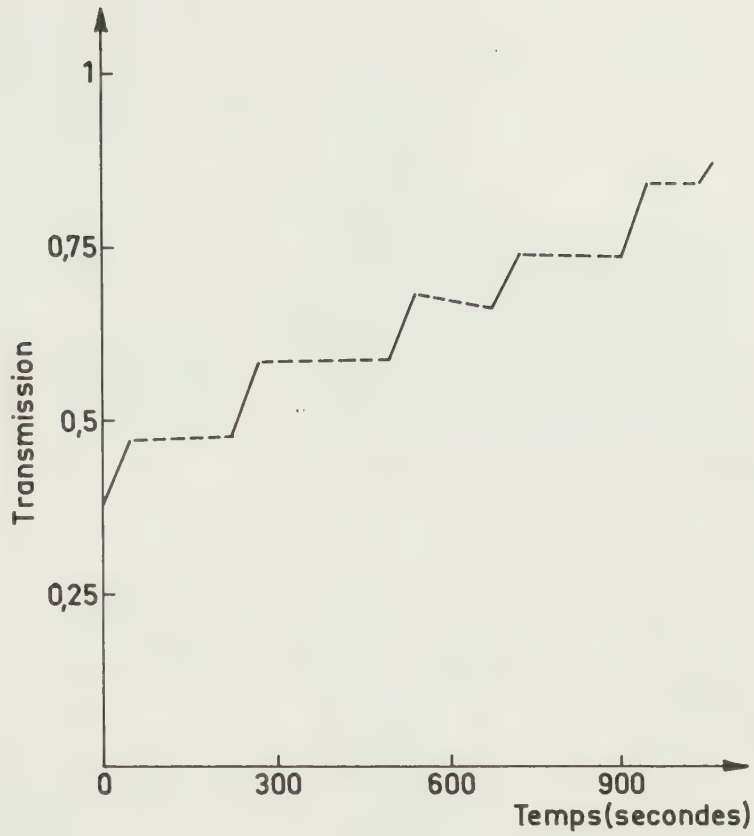


Figure 9 : Disparition du mercure dans le cas du mélange $\text{Hg} + \text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_6$ [irradiation discontinue].

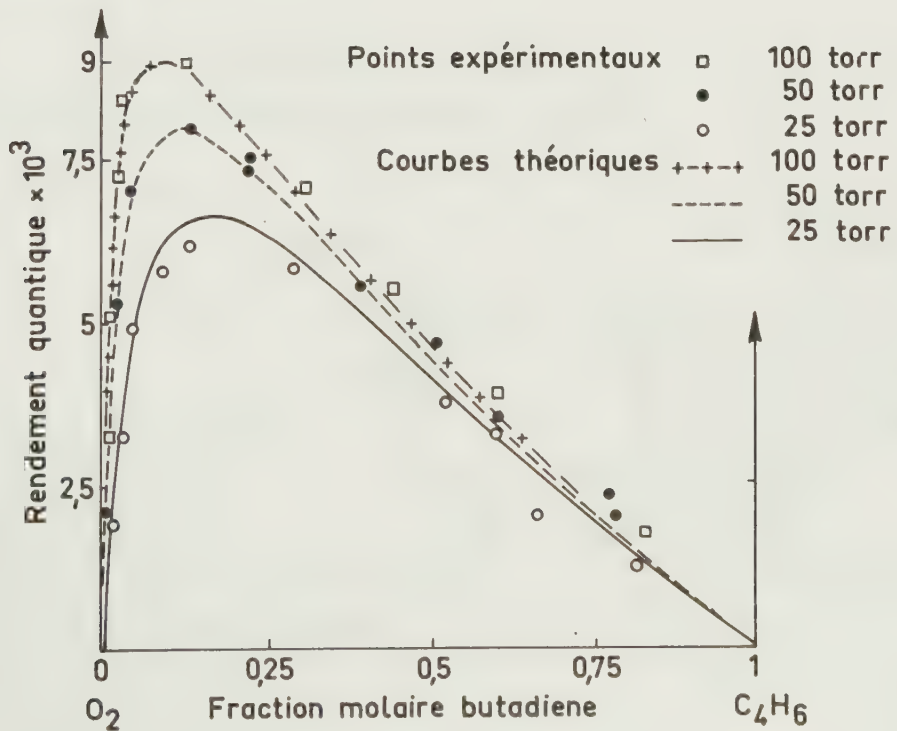
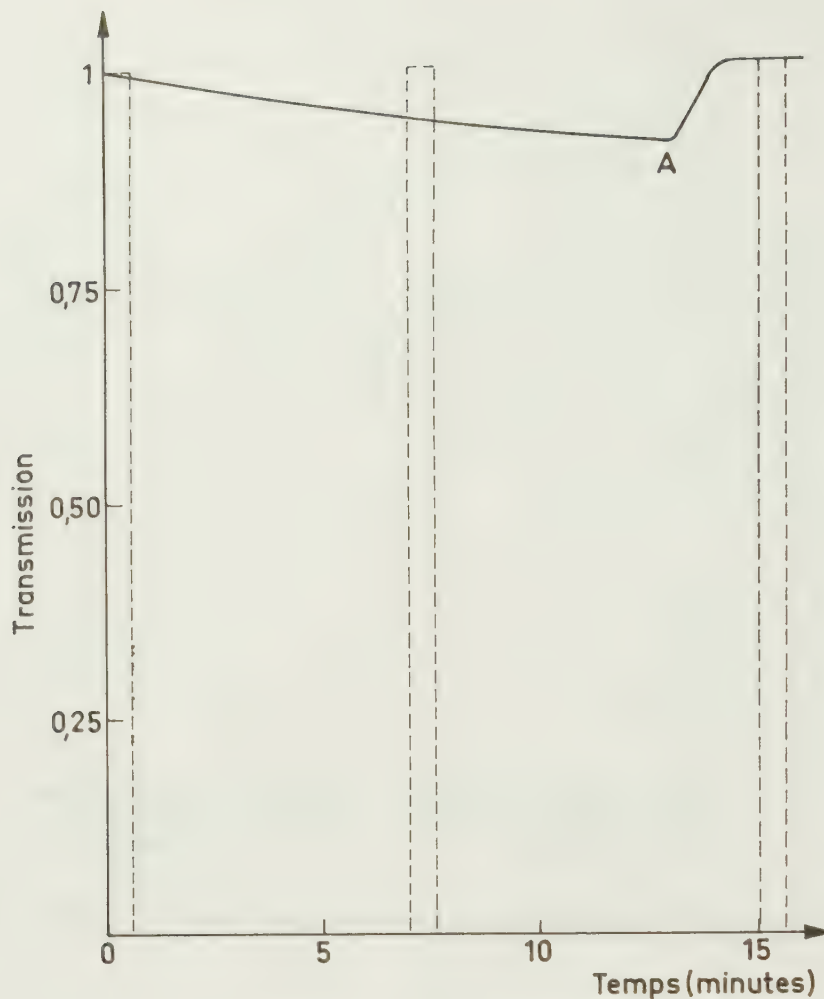
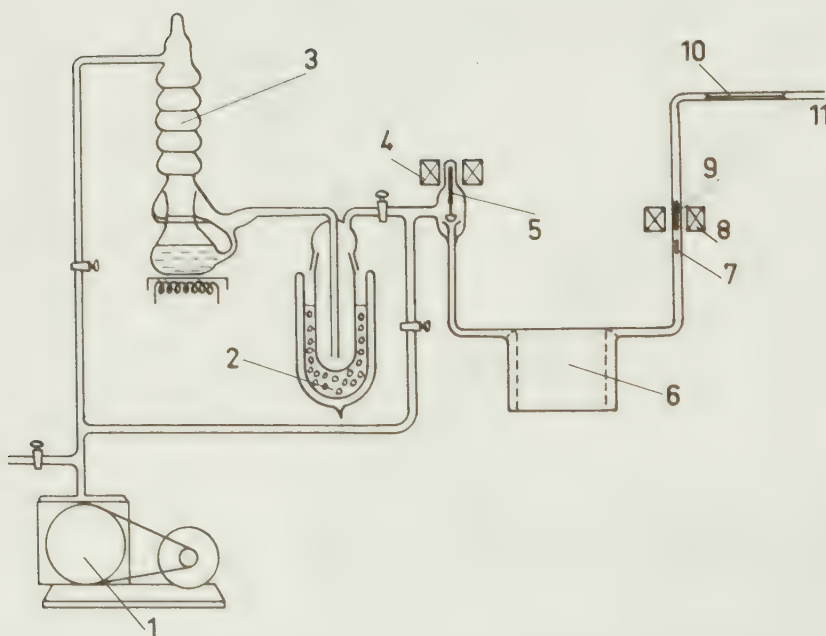


Figure 10 : Variations du rendement quantique avec la pression totale et la fraction molaire du butadiène.



----- Courbe $T = F(t)$ Eclairage discontinu
 ——— Courbe $T = F(t)$ Eclairage continu
 A Pompage de l'enceinte réactionnelle.

Figure 11 : Décomposition photo-chimique de l'oxyde de mercure.



- 1 Pompe primaire
- 2 Piège à azote liquide
- 3 Pompe à diffusion à huile
- 4 Electro-aimant
- 5 Vanne électromagnétique
- 6 Enceinte réactionnelle
- 7 Queue de cochon
- 8 Aimant
- 9 Marteau magnétique
- 10 Tube calibré [5/10mm]
- 11 Vers spectromètre de masse

Figure 12 : Schéma du montage de l'enceinte réactionnelle sur le spectromètre de masse.

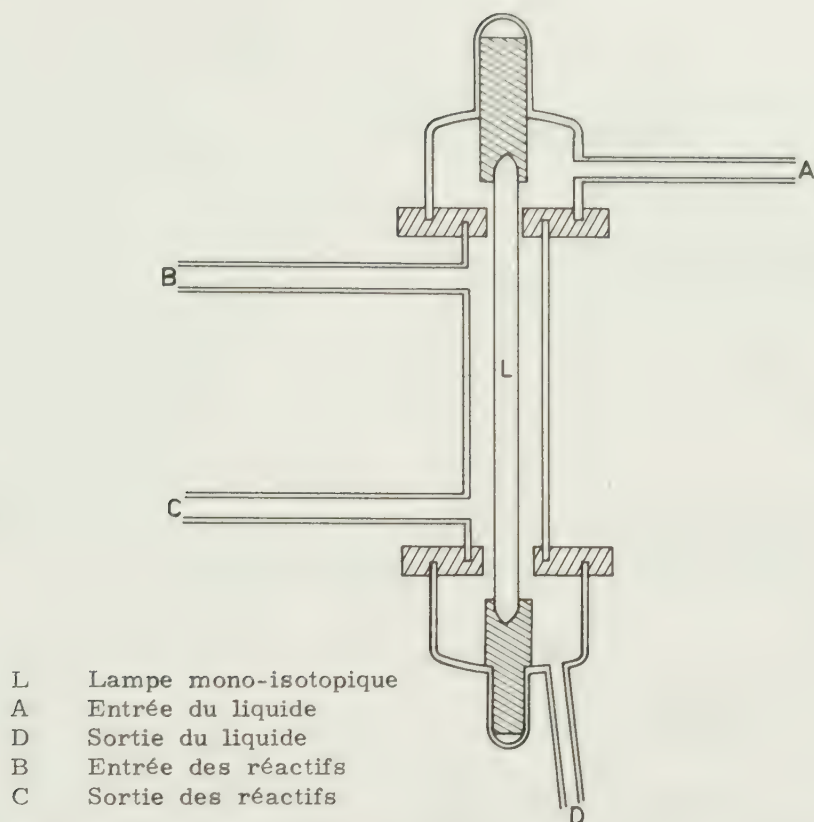


Figure 13 : Coupe schématique de l'enceinte réactionnelle à extraction continue.

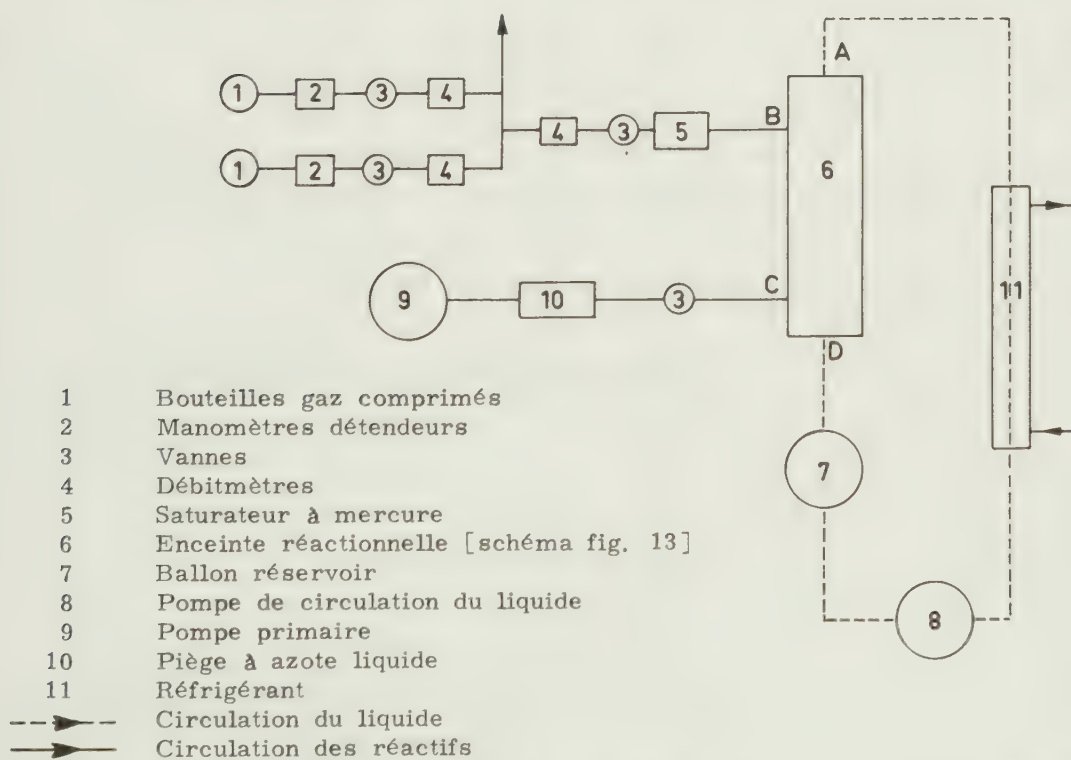


Figure 14 : Schéma du montage servant à la séparation photo-chimique des isotopes du mercure.

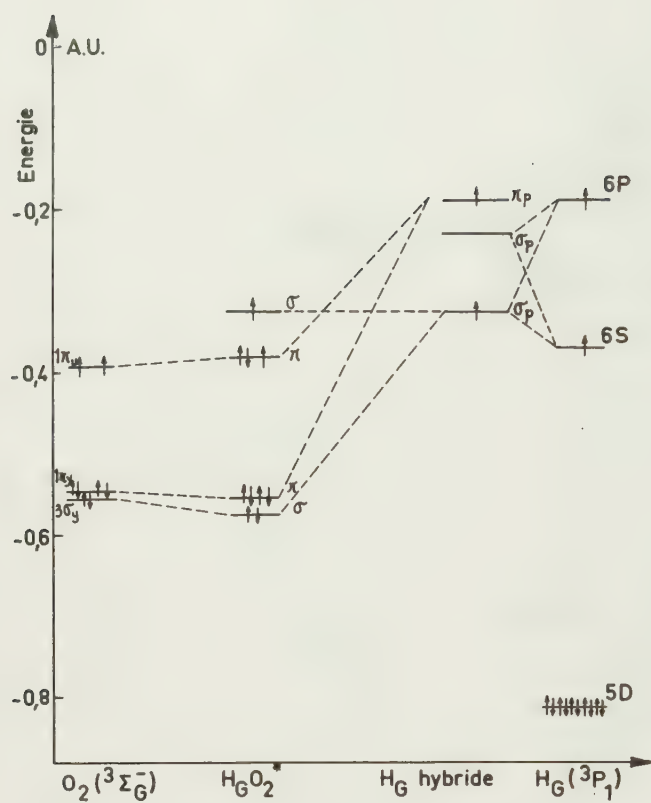


Figure 15 : Diagramme de corrélation du complexe $H_G O_2^±$

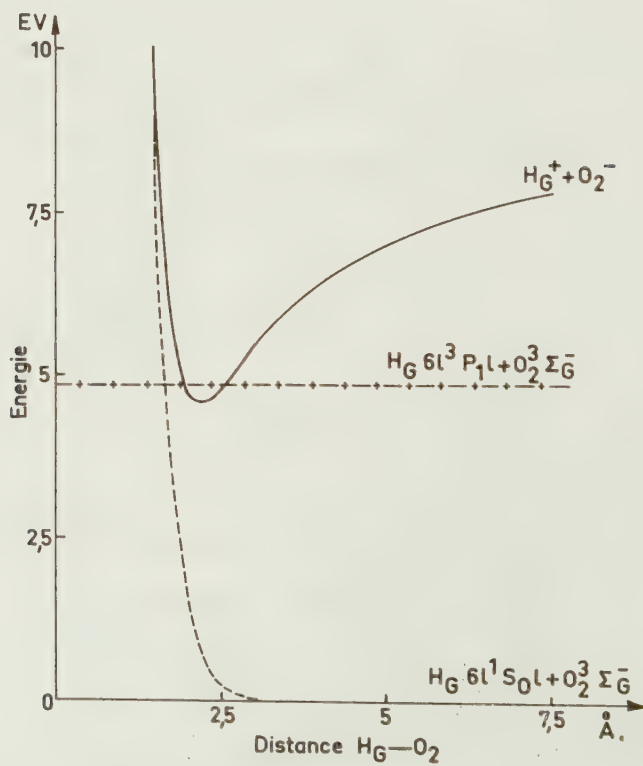


Figure 16 : Courbes potentielles [cas du modèle ionique]

TABLE DES MATIERES.

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE - ETUDE DE L'OXYDATION PHOTOCHEMIQUE DU MERCURE PAR
L'OXYGENE MOLECULAIRE SOUS L'INFLUENCE DE LA RADIATION
2 537 Å

I - Introduction	5
II - Technique expérimentale	6
a) Technique de l'excitation sélective des isotopes du mercure	6
b) Appareillage	7
c) Etalonnage du dispositif de mesure	7
d) Méthodes expérimentales	9
α) Expériences "dynamiques"	9
β) Expériences "statiques"	9
III - Résultats expérimentaux	9
a) Oxydation photochimique du mercure par l'oxygène seul	9
b) Oxydation photochimique du mercure par l'oxygène en présence de butadiène	10
α) Etude qualitative	10
β) Détermination du rendement quantique de disparition du mercure	13
γ) Résultats	13
IV - Interprétation des résultats expérimentaux	15
V - Nature de l'espece intermédiaire	20
VI - Conclusions	21

DEUXIEME PARTIE - ETUDE DE LA DECOMPOSITION PHOTOCHEMIE DE L'OXYDE
DE MERCURE

I - Introduction	23
II - Détermination de la production d'oxyde de mercure	23
a) Méthode expérimentale	23
b) Résultats	23
c) Discussion	24
III - Décomposition photochimique de l'oxyde de mercure	25
a) Etude à partir des expériences statiques	25
b) Etude par couplage de l'enceinte réactionnelle à un spectromètre de masse	26
IV - Conclusions	27

TROISIEME PARTIE - APPLICATION A LA SEPARATION PHOTOCHEMIE DES ISOTOPES
DU MERCURE

I - Introduction	29
II - Appareillage	29
a) Principe	29
b) Description	30
III - Résultats expérimentaux	30
IV - Conclusions	32

QUATRIEME PARTIE - ETUDE THEORIQUE DU COMPLEXE EXCITE DU MERCURE : HgO_2^*

I - Introduction	33
II - Détermination de la structure électronique du complexe	33
A) Hypothèses	33
B) Méthodes	34
C) Application au complexe HgO_2^*	35
D) Discussion	37
III - Evaluation de l'énergie du complexe excité HgO_2^*	38
A) Préliminaires	38
B) Evaluation de l'énergie dans le cas d'un modèle ionique	39
α) Méthode	39
β) Application au modèle $\text{Hg}^+ - \text{O}_2^-$	41
γ) Discussion	43
C) Evaluation de l'énergie par la méthode M.O., L.C.A.O.	43
α) Rappel de la méthode	43

1. Equation séculaire	43
2. Détermination des éléments de la matrice Hamiltonien du système	44
3. Calcul de l'énergie	45
β) Application au complexe excité HgO_2^*	45
1. Choix des orbitales atomiques	45
2. Choix des énergies propres des orbitales atomiques	47
3. Méthode de calcul	47
4. Résultat	47
γ) Discussion	49
IV. Conclusions	49
 CONCLUSIONS	 51
 ANNEXE I	 53
ANNEXE II	55
ANNEXE III	57
 BIBLIOGRAPHIE	 59

Vu et approuvé

Orsay, le 5 octobre 1970

Le Doyen de la Faculté des Sciences

G. POITOU

